

UNIVERSITÉ DE NANCY
FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur de l'Université de Nancy

PAR

M. Jean VARIN

Licencié es sciences

Ingénieur Chimiste

Lauréat de la Faculté des Sciences

1^{re} THÈSE : Recherches sur la rotation magnétique et la réfraction
des Perchlorates mercurieux et mercurique et de certains corps organiques à triple liaison.

2^e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

*Présentées et soutenues publiquement le Mardi 12 Décembre 1911
devant la Commission d'Examen*

Président	M. GUNTZ.
Examineurs	{ M. MULLER,
	{ M. WAHL.

NANCY
IMPRIMERIE ALBERT BARBIER
4, QUAI CHOISEUL, 4

1911

UNIVERSITÉ DE NANCY
FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur de l'Université de Nancy

PAR

M. Jean VARIN

Licencié ès sciences

Ingénieur Chimiste

Lauréat de la Faculté des Sciences

1^{re} THÈSE : Recherches sur la rotation magnétique et la réfraction des perchlorates mercurieux et mercurique et de certains corps organiques à triple liaison.

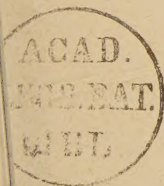
2^e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

*Présentées et soutenues publiquement le Mardi 12 Décembre 1911
devant la Commission d'Examen*

Président	M. GUNTZ.
Examineurs	{ M. MULLER.
	{ M. WAHL.

NANCY
IMPRIMERIE ALBERT BARBIER
4, QUAI CHOISEUL, 4

1911



UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. FLOQUET, , I .

Assesseur

M. PETIT, , I , .

Professeurs honoraires

MM. HALLER, O , I ; BLONDLOT, O , I ; CARTAN, , I ;
BLAISE, I .

Chargé de cours honoraire

M. MILLOT, I .

Professeurs

MM. LE MONNIER,  , I  , 	<i>Botanique.</i>
FLOQUET,  , I 	<i>Analyse.</i>
THOULET,  , I 	<i>Minéralogie.</i>
MOLK,  , I 	<i>Mécanique rationnelle.</i>
CUÉNOT, I 	<i>Zoologie.</i>
GUNTZ,  , I 	<i>Chimie minérale.</i>
VOGT, I 	<i>Mathématiques appliquées.</i>
PETIT,  , I  , 	<i>Chimie agricole.</i>
MULLER, I 	<i>Chimie physique et électro-chimie.</i>
NICKLES,  , I 	<i>Géologie.</i>
MINGUIN, I  , 	<i>Chimie.</i>
GUTTON, I 	<i>Physique.</i>
ROTHÉ, I 	<i>Physique.</i>
GRIGNARD, I 	<i>Chimie organique.</i>
GUYOT, I 	<i>Chimie appliquée à la teinture et à l'impression.</i>
WAHL, A 	<i>Chimie industrielle.</i>
HUSSON, A 	<i>Calcul différentiel et intégral.</i>

Professeurs adjoints

MM. GAIN, I 	<i>Botanique.</i>
BOUIN, I  , 	<i>Zoologie appliquée.</i>

Maîtres de conférences

MM. MAUDUIT, I 	<i>Electrotechnique.</i>
REBOUL, A 	<i>Physique.</i>

Directeurs de Laboratoires

MM. HAHN, A 	<i>Laboratoire de Mécanique appliquée.</i>
WENCELIUS.	<i>Laboratoire d'analyses industrielles.</i>

Chargé d'un cours complémentaire

M. MARSAL, I 	<i>Météorologie.</i>
--	----------------------

Secrétaire

M. ROVEL, I .

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

PROFESSEUR DE CHIMIE A ÉPINAL

*Hommage de ce travail,
sur une science qu'il a tant aimée.*

A MA MÈRE

A MES PARENTS ET AMIS

Témoignage de profonde affection.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAITRE

MONSIEUR P.-TH. MULLER

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

Hommage de profonde reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE

**Recherches sur la rotation magnétique et
la réfraction des perchlorates mercurieux
et mercurique et de certains corps orga-
niques à triple liaison**

INTRODUCTION

Quelques substances peu nombreuses, telles que les solutions de glucose, ont le pouvoir de dévier la lumière polarisée, lorsqu'elles sont traversées par un faisceau de cette lumière. On dit pour cette raison qu'elles sont douées de « pouvoir rotatoire ».

Mais toutes les substances dévient le plan de la lumière polarisée quand ces substances sont placées dans un champ magnétique. Ce phénomène, appelé par Verdet « pouvoir rotatoire magnétique » a été découvert par Faraday et publié pour la première fois par lui en 1845. Il a été étudié depuis par de nombreux auteurs.

Au point de vue chimique, sans parler de la Monographie de Schœnrock (1), résumé commode pour l'étude de ces questions, Perkin est un de ceux qui a le plus contribué à faire avancer cette science, et les expériences consignées dans ses nombreux mémoires (2),

(1) GRAHAM OTTO'S. *Chemie*. T. I, troisième partie (1898).

(2) Voir entre autres *Ch. Soc.* 1884, T. 45, p. 421 à 580. — *Zl. f. Ph. Ch.* 1896. T. XXI, p. 560.

constituent les principaux documents relatifs à la rotation magnétique.

Continuant sur ce sujet, l'œuvre de nos prédécesseurs au laboratoire de Chimie physique, nous nous sommes proposé, dans la première partie de ce travail, l'étude de quelques corps minéraux appartenant tous à la famille des perchlorates. Nous avons d'abord déterminé la valeur du module de ClO' , au point de vue de sa rotation magnétique et de sa réfraction ; ensuite, profitant des propriétés des perchlorates de mercure, très solubles, bien ionisés et ne donnant pas de dépôt par addition d'un excès d'eau à cause de leur faible hydrolyse, nous avons établi le pouvoir rotatoire du mercure mercurieux et du mercure mercurique.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié une série de corps organiques, ayant une fonction acétylénique dans leur molécule, dans le but de déterminer la valeur du pouvoir rotatoire dû à la présence de cette triple liaison. Nous avons essayé en même temps, dans la première et la deuxième partie, après des mesures réfractométriques des mêmes substances, de relier par des fonctions simples le pouvoir rotatoire à l'indice de réfraction.

Toutes ces expériences ont été effectuées au laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Nancy, sous la direction de notre maître, M. le professeur P. Th. Muller.

Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici toute notre gratitude pour les conseils bienveillants et éclairés qu'il n'a cessé de nous prodiguer pendant toute la durée de ce travail.

Merci aussi, aux camarades de laboratoire et en particulier à M. Romann, pour l'aide si gracieuse, et, pourtant quelquefois si gênante pour lui, qu'il nous a prêtée, chacune des nombreuses fois, où par le fait de la disposition des appareils, nous avons dû faire appel à sa bonne volonté.

GÉNÉRALITÉS

Lois générales de la polarisation rotatoire magnétique

Les études très nombreuses faites sur la polarisation rotatoire magnétique ont permis d'établir des lois qui vérifient ce phénomène et peuvent servir à le mesurer.

Verdet, en particulier, en étudiant des dissolutions a trouvé que « l'action magnétique du sel dissous est proportionnelle à la quantité de sel contenue dans l'unité de volume de dissolution » (1).

« Lorsqu'un sel se dissout dans l'eau, l'eau et le sel apportent chacun dans la dissolution leur pouvoir rotatoire magnétique spécial, et la rotation magnétique produite par la dissolution est la somme des rotations magnétiques individuelles dues aux molécules de l'une et l'autre substances ».

Cette loi, qui est additive, semble expliquer tous les phénomènes de rotation magnétique. On a vérifié

(1) *Ann. Ch. et Ph.* 3^e série. T. LII, p. 129. 1858.

qu'elle s'applique, non seulement aux corps dissous dans l'eau, mais aussi aux corps dissous dans l'alcool ou dans d'autres dissolvants, à condition toutefois que le dissolvant n'ait point d'action chimique sur le corps dissous, ou même aux corps purs.

Sans insister davantage sur ces lois qui relèvent plutôt du domaine de la physique pure, nous allons expliquer comment se mesure et se calcule le pouvoir rotatoire magnétique.

Détermination de l'angle de polarisation rotatoire magnétique

Nous avons employé pour effectuer ces mesures l'appareil tout nouveau, existant à l'Institut Chimique de la Faculté des Sciences de Nancy.

C'est un polarimètre spécial, construit par M. Jobin de Paris sur les indications de M. P.-Th. Muller. L'appareil est constitué dans ses parties essentielles par un polarimètre de Laurent, entre le polariseur et l'analyseur duquel on a intercalé un solénoïde en forme de bobine de un mètre de long. Cette bobine est percée suivant son axe d'un tunnel, dans lequel on introduit les tubes contenant les substances à étudier.

Pour tous renseignements sur la construction, le fonctionnement et le réglage de l'appareil, nous renvoyons au travail de notre camarade M. Thouvenot (1), travail dans lequel sont consignés tous les détails relatifs à notre appareil de mesures. Nous nous contenterons d'indiquer ici les quelques modifications

(1) THOUVENOT. Contribution à l'étude de la polarisation rotatoire magnétique. *Thèse Nancy*. Juin 1910. p. 15 à 28.

que nous avons apportées à l'installation primitive effectuée par lui.

Sans parler de quelques perfectionnements matériels dans l'organisation du laboratoire spécial destiné à nos mesures, tels que écrans pour ménager les yeux de l'opérateur pendant les lectures, ou robinets placés sur la circulation d'eau afin d'obtenir de plus grandes facilités dans les manipulations, nous signalerons deux modifications importantes que nous avons faites à l'installation préexistante.

a) **Ampèremètre**

Pour effectuer les mesures, nos prédécesseurs se servaient d'un ampèremètre Chauvin et Arnoux de précision, à shunt magnétique où l'on pouvait, au moyen d'une molette graduée agissant sur les organes intérieurs de l'appareil, corriger les différences de résistance du shunt dues aux variations de température. Cet appareil qui nous a servi pour les deux tiers de nos mesures, n'avait pas à notre avis une précision suffisante ; aussi avons-nous demandé à un habile constructeur de Nancy, M. Albert Mees, ingénieur I. E. N. de nous réaliser un appareil dont les indications soient invariables avec la température. Le constructeur mit tous ses soins à construire cet ampèremètre et nous livra l'appareil en avril 1911.

Nous avons aussitôt trouvé dans son emploi de légères différences pour les constantes établies préalablement et il nous a fallu à nouveau tarer le système tube-ampèremètre-opercules ; mais nous avons constaté que l'appareil, construit d'après des principes tout nouveaux, était bien indépendant de la température. De

plus son cadran portait une graduation divisée en 150 parties, ce qui pour une erreur de lecture de 1 division, donnait avec le shunt de 15 ampères, une erreur de 0,1 ampère, tandis que l'autre ampèremètre, pour une erreur de lecture identique, donnait une erreur de 0,2 ampère, la graduation étant seulement divisée en 100 parties pour un shunt de 20 ampères.

Donc à tous points de vue l'appareil Mees était plus précis. En mettant l'appareil en service, nous avons commencé par l'orienter afin d'éviter l'action du champ magnétique, produit par la bobine, sur les organes de l'appareil. Ceci fait, nous n'avions plus, dans la manœuvre du rhéostat de réglage, qu'à compenser les pertes provenant de l'échauffement de la bobine et de la décharge des accumulateurs.

Avec cet appareil, la division 100 nous indiquait exactement un courant de 10 ampères dans la bobine ; cette division ayant été vérifiée par M. Verain, chef de travaux à l'Institut Electrotechnique de Nancy, nous pouvions avoir toute confiance dans la mesure exacte de l'intensité.

Nous verrons plus loin ce qu'il faut penser des mesures faites avec le nouvel ampèremètre, comparées aux anciennes mesures.

b) Tube polarimétrique en verre

Une autre modification importante faite dans l'appareillage consiste dans l'emploi que nous avons fait de tubes polarimétriques à gaine de verre, de 20 centimètres de longueur.

Les tubes à gaine de platine de même longueur,

utilisés par nos prédécesseurs nous ont donné par leur usage quelques ennuis inhérents à la matière dont ils étaient construits, lorsque nous avons étudié des sels de mercure. Le mercure avait amalgamé le laiton servant de base à la gaine de platine aux extrémités du tube polarimétrique et au bout de peu de temps les garnitures ne présentèrent plus de surfaces suffisamment planes pour que, serrées par les opercules en verre, elles ne laissent pas rentrer de bulles d'air. Pour éviter cet inconvénient ultérieur, qui se serait reproduit, même après réparation du tube, nous avons fait construire par la Maison Bellieni de Nancy, qui s'est fort bien acquittée de ce travail, un tube polarimétrique de tous points identiques à ceux que nous avons reçus avec l'appareil Jobin, sauf que le tube était garni intérieurement d'un tube de verre. La carcasse métallique contenant la gaine à circulation d'eau, était entièrement construite en laiton, afin d'éviter les actions magnétiques, magnétisme rémanent, etc., qu'aurait produit le champ sur des pièces en fer ou en nickel. L'étanchéité était très bonne, bien que les extrémités du tube de verre aient seulement été soigneusement rodées mais non polies, et les opercules s'appliquaient très suffisamment sur leur tranche.

Ce tube nous a servi pendant toute la durée de nos expériences et nous a donné toute satisfaction, mais les constantes de l'appareil furent aussi légèrement modifiées par son emploi, ainsi que nous le verrons plus loin.

Malgré des parois plus épaisses que celles des tubes de platine utilisés jusqu'alors et une conductibilité calorifique beaucoup inférieure à celle de ce métal, le tube de verre, garni de la substance, se mettait très vite en

équilibre de température avec le fluide en circulation.

Nous avons voulu nous rendre compte du temps qu'il fallait pour arriver à l'équilibre dans ces conditions, et nous avons trouvé qu'en faisant circuler l'eau du thermostat dans la gaine qui entoure le tube polarimétrique, l'eau ayant à l'entrée de la gaine la température de 26° et à sa sortie celle de $25^{\circ} 1$, soit $25^{\circ} 5$ pour la température moyenne, le tube ayant d'abord été rempli avec un liquide à 22° , il avait fallu seulement *cinq minutes*, pour qu'un thermomètre placé à l'intérieur du tube polarimétrique, baignant complètement dans le liquide à échauffer, arrive à $25^{\circ} 2$ et quatre minutes de plus pour qu'il arrive à $25^{\circ} 3$, température à laquelle il s'était maintenu tout le temps qu'avait duré l'expérience.

Une autre expérience similaire, nous a montré que ayant placé le tube à la température ambiante dans la bobine et ayant fait circuler l'eau dans ce tube, il avait fallu environ *une demi-heure* pour que la température d'entrée et de sortie de l'eau circulant autour du tube s'égalise avec la température intérieure du tube de verre marquée par le thermomètre. Mais nous avons maintes fois constaté que les lectures étaient beaucoup plus constantes quand on faisait circuler l'eau plus longtemps dans le système avant les expériences. (Une circulation d'une à deux heures nous a toujours donné d'excellents résultats.)

Constantes des mesures

Pour déterminer les rotations magnétiques de nos substances nous avons constamment employé :

1. *Le même champ* magnétique, celui produit par un courant de 10 ampères circulant dans notre bobine,

alternativement dans un sens et dans l'autre, grâce à l'interrupteur invertisseur du courant, placé à côté de l'ampèremètre.

II. *La même source lumineuse*, un double bec Bunsen, contenant dans la partie la plus chaude de la flamme un petit panier en toile de platine garni de chlorure de sodium pur et fondu. Ce dispositif nous donnait la flamme correspondant à la raie D du sodium ; le faisceau lumineux était en outre purifié des rayons étrangers par son passage dans un cristal de bichromate contenu dans le polariseur.

III. *La température réglée au moyen du thermostat* alimentant la circulation d'eau et décrit par M. Thouvenot (1) a toujours été maintenue entre 24°5 et 25°5 c'est-à-dire, le plus possible dans les environs de 25°.

Calcul des angles de rotation

Les angles obtenus en faisant passer *alternativement dans un sens et dans l'autre*, le courant dans la bobine, autour de la substance à mesurer ont toujours été déterminés avec un très grand soin. Cette double lecture permet en effet d'éviter une erreur importante dans les mesures. Dans les polarimètres ordinaires, on fait autant d'erreur dans la lecture du zéro de l'appareil que dans les mesures avec les substances disposées dans le tube. Pour arriver à un résultat satisfaisant, il faudrait faire autant de lectures pour la détermination du zéro que pour la mesure de l'angle proprement dit. De plus, comme le zéro se déplace,

(1) THOUVENOT, *loc. cit.* p. 23.

c'est-à-dire que le zéro optique oscille tantôt à droite, tantôt à gauche du zéro de la graduation, il faudrait à chaque fois les ramener à coïncidence. Notre dispositif permet d'éviter toutes ces erreurs grâce au grand nombre d'expériences réalisées et à la manière dont elles sont effectuées. Nous avons fait, en général pour chaque substance ou solution une série de 80 lectures, au moins, réparties en 4 séances dans chacune desquelles nous lisions l'angle formé par la rotation 10 fois pour un sens du courant dans la bobine, 10 fois pour l'autre sens, mais ces lectures étant croisées, afin d'obtenir une sensibilité plus grande de l'œil et de ne pas habituer les muscles des mains à faire un mouvement automatique, en tournant chaque fois dans le même sens et de la même quantité la vis de réglage.

Supposons qu'après deux séances, de chacune 10 lectures dans un sens et 10 lectures dans l'autre sens, nous ayons obtenu les nombres suivants, moyennes de chaque série de 10 lectures :

I ^{re} séance :	5° 46' 55	354° 30' 5
II ^e séance :	5° 48' 75	354° 33' 55

(Expériences relatives à la rotation magnétique du perchlorate d'argent à 50 %).

Pour avoir l'angle de rotation, tel qu'il doit entrer dans les calculs, nous faisons les opérations suivantes : Nous ramenons d'abord l'angle plus grand que 180° au premier quadrant en le retranchant de 360°.

I ^{re} séance :	360° — 354° 30' 5 = 5° 29' 5
II ^e séance :	360° — 354° 33' 55 = 5° 26' 45

Nous faisons ensuite la moyenne des deux nombres correspondants de la même séance :

$$\text{I}^{\text{re}} \text{ séance : } \frac{5^{\circ}46'55 + 5^{\circ}29'5}{2} = 5^{\circ}38'025$$

$$\text{II}^{\text{e}} \text{ séance : } \frac{5^{\circ}48'7 + 5^{\circ}26'45}{2} = 5^{\circ}37'60$$

ce qui donne la moyenne définitive :

$$\alpha = \frac{5^{\circ}38'025 + 5^{\circ}37'60}{2} = 5^{\circ}37'81$$

qui, transformée en degrés et fraction décimale de degrés, donne au lieu de :

$$5^{\circ}37'81 \text{ le nombre : } 5^{\circ}630.$$

Tel est le nombre que nous donnerons pour α dans la suite, *après lui avoir toutefois retranché encore la rotation due aux opercules*, calculée de la même manière (1).

On peut faire quelques remarques, relativement à l'emploi de ce mode de calcul des angles. D'abord la somme des deux moyennes de lectures ($5^{\circ}46'55$ et $354^{\circ}30'5$ par exemple, pour la première séance) ne donne jamais 360° juste, mais toujours $360^{\circ} \pm \varepsilon$. De plus, la différence des moyennes des angles entre la 1^{re} et la 2^e séance ($5^{\circ}46'55$ et $5^{\circ}48'75$ d'une part ; et $354^{\circ}30'5$ et $354^{\circ}33'55$ d'autre part), montre l'influence du déplacement du zéro sur les résultats ; les angles du 1^{er} et du 4^e quadrant ayant augmenté de quantités correspondantes, la moyenne finale reste à peu près la même, à cause du dispositif spécial, des lectures croisées et du mode de calculs.

(1) $5^{\circ}630 - 0^{\circ}159 = 5^{\circ}471$ (voir plus loin : rotation magnétique du perchlorate d'argent).

l_0 la *quantité d'eau* contenue dans un centimètre cube de solution :

$$l_0 = d - l$$

D'après l'hypothèse de Verdet, dans laquelle il admet que les rotations propres de l'eau et de la substance s'ajoutent proportionnellement aux quantités contenues dans l'unité de volume, l'angle de rotation lu α est égal à la somme des rotations dues à l'eau et à la substance, c'est-à-dire :

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{d_0} l_0 + \frac{\alpha_x}{d_x} l \quad (\text{I})$$

D'autre part, par définition, la rotation spécifique s est égale au rapport :

$$s = \frac{\frac{\alpha_x}{d_x}}{\frac{\alpha_0}{d_0}} \quad (\text{II})$$

On est convenu de poser $\frac{\alpha_0}{d_0} = s_0$.

Remplaçons dans (I) et dans (II) on a :

$$(\text{I}) \quad \alpha = s_0 l_0 + \frac{\alpha_x}{d_x} \cdot l$$

$$(\text{II}) \quad s = \frac{\frac{\alpha_x}{d_x}}{s_0} = \frac{\alpha_x}{d_x} \cdot \frac{1}{s_0}$$

et en remplaçant dans (II) $\frac{\alpha_x}{d_x}$ par sa valeur tirée de (I)

$$\frac{\alpha_x}{d_x} = \frac{\alpha - s_0 l_0}{l}$$

on a

$$s = \frac{\alpha - s_0 l_0}{s_0 l} \quad (\text{A})$$

Telle est la formule qui permet de calculer la rotation magnétique spécifique s dans le cas d'un corps dissous dans l'eau.

II. — Corps purs

D'après la définition, on a comme précédemment :

$$s = \frac{\frac{\alpha_x}{d_x}}{\frac{\alpha_{(0)}}{d_{(0)}}} = \frac{\alpha_x}{d_x} \cdot \frac{1}{s_{(0)}}$$

Or ici, puisque le corps est pur :

$$d_x = d$$

$\alpha_x = \alpha$ l'angle lu, net des opercules.

D'où, en remplaçant :

$$s = \frac{\alpha}{d} \cdot \frac{1}{s_{(0)}} = \frac{\alpha}{s_{(0)} d} \quad (B)$$

Cette formule exprime la rotation spécifique d'une substance pure, c'est-à-dire la rotation de cette substance, rapportée à l'eau.

III. — Corps dissous dans un autre dissolvant que l'eau pure

Revenons toujours à la formule de Verdet, mais plaçons l'indice $(_1)$ à côté des symboles se rapportant au dissolvant, et $(_2)$ à côté de ceux se rapportant au corps dissous.

Désignons toujours par l'indice $(_0)$, ce qui se rapporte à l'eau pure.

L'expression (I) de Verdet devient :

$$\alpha = \frac{\alpha_1 l_1}{d_1} + \frac{\alpha_2 l_2}{d_2} \quad (I')$$

D'après la définition de la rotation spécifique :

$$s_1 = \frac{\frac{\alpha_1}{d_1}}{s_0} \qquad s_2 = \frac{\frac{\alpha_2}{d_2}}{s_0}$$

d'où

$$\frac{\alpha_1}{d_1} = s_0 s_1 \qquad \frac{\alpha_2}{d_2} = s_0 s_2$$

Remplaçons dans (I') :

$$\alpha = s_0 s_1 l_1 + s_0 s_2 l_2 = s_0 (s_1 l_1 + s_2 l_2) \quad (III)$$

connaissant la densité exacte d de la solution, on peut dire que :

d gr. de solution ont un volume de 1^{cc}.

100 gr. — — — de $\frac{100}{d}$ cc.

D'autre part, si on appelle p_1 le poids du dissolvant et p_2 le poids du corps dissous dans 100 gr. de solution

ou $\frac{100}{d}$ centimètres cubes, on peut écrire :

$\frac{100}{d}$ centimètres cubes contiennent p_1 gr. de solvant.

1 centimètre cube contient $\frac{p_1 d}{100} = l_1$

De même :

$\frac{100}{d}$ centimètres cubes contiennent p_2 gr. de substance.

1 centimètre cube contient $\frac{p_2 d}{100} = l_2$

en remplaçant dans (III) l_1 et l_2 par les valeurs ci-dessus :

$$\alpha = s_0 \left(s_1 \cdot \frac{p_1 d}{100} + s_2 \cdot \frac{p_2 d}{100} \right)$$

$$\alpha = \frac{s_0 d}{100} \cdot (s_1 p_1 + s_2 p_2).$$

D'où on peut tirer s_2 ce qui donne la relation :

$$s_2 = \frac{100 \alpha - s_0 s_1 p_1 d}{s_0 p_2 d}$$

Mais p_1 dans la solution est le % en grammes du solvant. Il est donc égal à $(100 - p_2)$, et si on est convenu de désigner dans l'expression ci-dessus, le % en grammes du corps dissous pour 100 grammes de solution par p_2 on peut remplacer :

$$p_1 = (100 - p_2)$$

par sa valeur et on obtient finalement :

$$s_2 = \frac{100 \alpha - s_0 s_1 (100 - p_2) d}{s_0 p_2 d} \quad (C)$$

Dans ces conditions, on voit que l'on peut calculer s_2 pourvu que l'on connaisse s_1 la rotation spécifique du solvant pur, qui doit être déterminée par une expérience préliminaire.

En résumé, nous avons trois formules pour calculer la rotation spécifique :

(A) Corps purs $s = \frac{\alpha}{s_0 d}$

(B) Corps dissous dans l'eau $s = \frac{\alpha - s_0 l_0}{s_0 l}$

(C) Corps dissous dans un
autre solvant $s_2 = \frac{100 \alpha - s_0 s_1 (100 - p_2) d}{s_0 p_2 d}$

Rotation moléculaire

La rotation moléculaire que nous désignerons toujours dans ce travail par m s'obtient par la relation suivante :

$$m = \frac{s \times M}{18,016}$$

Où M = le poids moléculaire du corps pur ou dissous.
18,016 — — — de l'eau.

Comme on le voit, la rotation moléculaire, de même que la rotation spécifique, est rapportée à l'eau.

Elle s'emploie pour tous les corps dont on connaît la rotation spécifique, qu'ils soient purs ou en dissolution.

Par l'examen de ces formules, nous voyons que toutes contiennent la rotation spécifique de l'eau. Il importe donc de connaître ce nombre avec une grande précision pour obtenir des résultats certains dans les autres déterminations.

Nous allons passer en revue les expériences que nous avons faites pour mesurer la rotation magnétique de l'eau.

DÉTERMINATION DE LA ROTATION MAGNÉTIQUE DE L'EAU PURE

Nous avons à rappeler trois séries d'expériences suivant qu'elles ont été effectuées avec le tube polarimétrique en platine et l'ampèremètre Chauvin, avec le tube de verre et l'ampèremètre Chauvin et avec le tube de verre et l'ampèremètre Mees.

I^{re} série de mesures : Tube de platine, ampèremètre Chauvin

Ces expériences faites en collaboration avec M^{lle} W. Guerdjikowa, Docteur de l'Université de Nancy, ont

fourni comme moyennes d'une vingtaine d'expériences (1) :

Angle lu + opercules	5°0648
Opercules	0°2018
Angle net :	<u>4°8630</u>

Ce qui donne comme rotation magnétique spécifique de l'eau, puisque $d_o = 0,99707$ (2) :

$$s_o = \frac{4,863}{0,99707} = 4,87722$$

II^e série de mesures : Tube de verre, ampèremètre Chauvin

Ces expériences et les nombres qui en résultent pour s_o ont servi de base aux calculs des rotations magnétiques effectuées d'avril en juillet 1910. Voici d'ailleurs la série des mesures de la rotation de l'eau :

Dates	Angle lu + opercules	Opercules (3)
12 avril	4° 9900	
13 —	5 0010	0° 1500
14 —	5 0376	0 1600
15 —	5 0302	0 1560
16 —	4 9575	
26 —	5 0456	0 1600
28 —	5 0015	0 1537
Moyennes ($t = 25^\circ$)	<u>5° 0090</u>	<u>0° 156</u>

(1) Voir W. GUERDJIKOWA. Thèse Nancy, juillet 1910. Page 31.

(2) LANDOLT BÖRNSTEIN. 1905. Tables.

(3) Ces opercules sont différents des opercules utilisés dans la 1^{re} série d'expériences. Ils font partie du nouveau tube de verre.

Ce qui donne :

α lu + opercules	5° 0090
Opercules	0° 1560
α net	4° 8530

Et pour s_0 :

$$s_0 = \frac{4,853}{0,99707} = 4,86722.$$

Nous avons vérifié par quelques expériences faites dans le cours de l'été, que les constantes données pour la rotation de l'eau par l'appareil, étaient toujours les mêmes et ne changeaient pas sensiblement la moyenne, ce qui nous a permis d'adopter le s_0 ci-dessus pour les calculs des expériences qui avaient été faites dans le tube de verre pendant l'été 1910.

III^e série d'expériences. Tube de verre, ampère- mètre Chauvin

Après l'interruption de mesures résultant de la période des vacances, nous avons repris les constantes de l'appareil, qui sont en même temps celles de l'eau, et nous avons trouvé une différence appréciable comme le montrent la série de nombre ci-dessous :

Dates	Température	α lu + opercules	Opercules
25 XI 1910	24,9	5° 0328	
28	24,9	5 0383	
29	25,2	5 0490	
29	25,6	5 0650	
30	25,6	5 0670	0° 1616
30	24,9	5 0700	
1 XII	24,1	5 0391	0° 1591
1	24,9	5 0433	0° 1511
2	24,4	5 0250	
2	24,8	5 0271	
3	25	5 0300	
3	25,3	5 0386	
5	24,7	5 0516	
6	25,8	5 0341	
12	25,3	5 0591	
21	25,3	5 0366	
20 III 1911	25,6	5 0514	
Moyennes	25	5° 0446	0° 1573

Ce qui donne :

α lu + opercules	5° 0446
Opercules	0° 1573
α net	4° 8873

Et pour s_0 :

$$s_0 = \frac{4,8873}{0,99707} = 4,9017.$$

Ces nombres ont servi pour le calcul des expériences effectuées de novembre 1910 à mars 1911.

IV^e série : Tube de verre, ampèremètre Mees

Avec le nouvel appareil, nous avons obtenu les nombres suivants :

Dates	Température	α lu + opercules	Opercules
21 III 1911	25,2	5° 0725	0° 1600
22	25,1	5 0791	0° 1585
24	25,3	5 0633	0° 1590
25	24,7	5 0791	
27	25,1	5 0768	
28	24,7	5 0838	
29	24,4	5 0725	
4 IV	24,9	5 0620	
4	25,1	5 0716	
5	24,7	5 0620	
25	24,9	5 0625	
20 VII	24,7	5 0661	
Moyennes : 25		5° 0709 (1)	0° 1590

Ce qui donne :

α lu + opercules : 5° 0709

Opercules : 0° 1590

α net : 4° 9119 soit 4° 912

D'où s_0 :

$$s_0 = \frac{4,912}{0,99707} = 4,9270.$$

Cet s_0 a servi pour le calcul des expériences effectuées de mars à août 1911.

(1) On peut remarquer que les nombres obtenus sont beaucoup plus constants qu'avec l'ancien ampèremètre. Cette constance est due sans aucun doute à l'indépendance de l'appareil vis-à-vis de la température.

Discussion de ces nombres

En résumé, nous avons obtenu pour s_0 de l'eau les nombres suivants :

		α_0	s_0
Ampère- mètre Chauvin	Tube de platine	4° 863	4,87722
	Tube de verre (avril-juillet 1910) . .	4° 853	4,86722
	Tube de verre (novembre-mars 1911)	4° 887	4,90170
Moyennes.		4° 868	4,8221
Ampèremètre Mees (mars-août 1911)		4° 912	4,927

La différence assez grande qui existe entre les nombres obtenus avec les deux ampèremètres peut s'expliquer par le fait que l'ampèremètre Chauvin avait subi un léger déplacement du zéro (Retard). Par conséquent, en réglant comme nous le faisons toujours sur la division 50 de l'ampèremètre Chauvin, il ne passait pas tout à fait 10 ampères dans la bobine. Comme l'ampèremètre Mees a été vérifié pour la division 100 = 10 ampères, nous devons avoir plus de confiance dans ses résultats et nous adopterons comme constantes de l'eau :

$$\alpha_0 = 4^{\circ} 912$$

$$s_0 = 4^{\circ} 927$$

Ces nombres sont légèrement plus grands que ceux de nos prédécesseurs. Ainsi :

	α_0 net
M. Thouvenot (1). . .	4° 815
M ^{lle} Guerdjikowa (2) .	4° 864
Varin (Chauvin) .	4° 868
Varin (Mees). . . .	4° 912

(1) M. THOUVENOT, *loc. cit.*, p. 40.

(2) M^{lle} GUERDJIKOWA, *loc. cit.* p. 32.

Les différences entre les angles obtenus, ne peuvent pas être attribuées à des erreurs d'expériences, car tous les organes de l'appareil sont toujours restés invariablement placés les uns par rapport aux autres ; le tube polarimétrique a toujours été poussé à la même place du tunnel, grâce à une règle en laiton construite spécialement pour cet usage. Ces différences sont donc imputables au champ magnétique dont les effets sont proportionnels dans chaque mesure, c'est-à-dire en définitive à l'appareil de mesure du courant électrique.

Intensité du champ magnétique

Nous trouvons, comme intensité moyenne du champ magnétique, pour l'endroit où nous placions toujours le tube et à partir de la constante de Verdet établie pour l'eau, l'intensité ci-dessous :

Sachant que la *constante de Verdet* est la rotation exprimée en minutes d'angles, d'une colonne de liquide longue de 1 centimètre placée dans un champ d'intensité de 1 gauss, nous pouvons, en utilisant la valeur de cette constante γ établie très exactement pour l'eau, en valeur absolue, par Rodger et Watson (1) :

$$\gamma = 0,01308$$

calculer l'intensité du champ dans ces conditions.

En effet d'après la définition :

Un angle de 0,01308 minute est produit par une colonne d'eau de 1 centimètre dans un champ de 1 gauss.

un angle de 1 minute sera produit par une colonne d'eau de 1 centimètre dans un champ de $\frac{1}{0,01308}$ gauss.

et un angle de 4,912 degrés

ou $4,912 \times 60$ minutes sera produit par une colonne d'eau de 1 centimètre dans un champ de $\frac{4,912 \cdot 60}{0,01308}$ gauss.

(1) RODGER et WATSON. *Zl. f. Ph. Ch.*, 1896, T. XIX, p. 361.

Mais notre tube a 20^{cm} ; donc l'intensité doit être 20 fois plus petite pour cet angle, c'est-à-dire

$$H = \frac{4,912 \cdot 60}{0,01308 \cdot 20} = 1127 \text{ gauss.}$$

Telle est l'intensité moyenne du champ à l'endroit où nous avons placé le tube pour toutes nos expériences.

DÉTERMINATION DES DENSITÉS

Les densités des solutions et des substances liquides pures que nous avons eues à étudier, ont été déterminées avec la dernière exactitude, au moyen de petits pycnomètres en verre soufflé, construits par M. Franz Müller, de Bonn.

Ces appareils, munis de deux tubes, bouchés à l'émeri, pour le remplissage, l'un capillaire, l'autre portant un repère bien visible, avaient un volume rigoureusement déterminé, car nous affleurions toujours le liquide à l'extrémité capillaire et au trait de jauge sur un thermostat réglé à 25° à 0°05 près.

Comme on le voit, ces appareils sont très précis et permettent d'affirmer la quatrième décimale dans les résultats.

Les densités que nous indiquerons dans la suite sont les densités à 25° des liquides ou solutions, rapportées à l'eau à 4°, et en tenant compte de la poussée de l'air sur le pycnomètre et sur les poids (1).

Pour obtenir des nombres plus certains, nous faisons

(1) Pesée des pycnomètres et corrections de pesées. THOUVENOT, page 29.

toujours au moins trois expériences, en ajustant et pesant chaque fois le pycnomètre. Les nombres que nous avons donnés sont la moyenne de ces trois essais.

Nous avons déterminé par des expériences préliminaires le volume intérieur du pycnomètre avec de l'eau pure et fait, au moyen des tables, les corrections relatives à cette mesure ; nous avons pris pour densité de l'eau à 25° :

$$E_{25} = 0,99707 \text{ (Landolt)}$$

DÉTERMINATION DES INDICES DE RÉFRACTION

Nous avons déterminé les indices de réfraction au moyen du réfractomètre de Pulfrich.

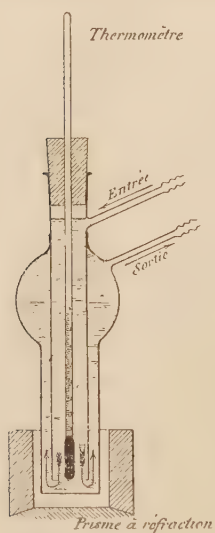
Comme on le sait, il se compose essentiellement d'une lunette pour recevoir le rayon réfracté, et d'un prisme réfringent en verre, noyé dans une gaine en cuivre dans laquelle on fait circuler de l'eau à 25°, pour maintenir constante la température du prisme.

Le liquide à étudier se place dans un petit cylindre en verre collé sur la face supérieure du prisme.

Le collage du cylindre sur le prisme nous a donné quelques ennuis. Nous avons d'abord employé la gomme arabique, gonflée à froid, et pendant plusieurs mois nous avons obtenu d'excellents résultats. Puis l'action de nos substances à triple liaison empêcha la gomme arabique d'adhérer convenablement au prisme et nous fûmes obligé, après de nombreux essais infructueux qui demandaient chacun au moins cinq jours, de recourir à d'autres substances. Après avoir vaine-

ment essayé la céruse, nous avons pensé au silicate de potassium qui nous a donné à l'usage d'excellents résultats. Depuis ce moment le cylindre a parfaitement adhéré au prisme, même pendant l'étude d'acides concentrés.

Température. — Nous avons toujours maintenu la température, mesurée à l'aide d'un thermomètre Baudin, à 25°, à 0°1 près, en faisant circuler autour du prisme à réfraction, dans un dé métallique argenté disposé à cet effet et plongeant presque jusqu'au fond



du liquide à étudier, l'eau provenant d'un thermostat réglé convenablement pour maintenir cette température. Comme nous avons à étudier des substances acides ou des sels d'argent et de mercure, nous pouvions craindre que le dé métallique qui plonge dans le liquide ne soit altéré et, par un échange d'ions, n'altère aussi nos solutions. Pour éviter tout inconvénient de ce côté, tel que amalgamation du dé, etc..., nous avons demandé à M. Ferry, préparateur à l'Institut Chimique, de nous construire un dé en verre, du mo-

dèle ci-contre, ayant exactement la forme et les dimensions du dé métallique.

Notre camarade s'en est fort bien tiré et nous profitons de l'occasion pour le remercier d'avoir mis tant de fois à notre disposition son habileté quasi-professionnelle dans le travail du verre. Avec ce dispositif, nous pouvions être tout à fait rassuré en ce qui concerne l'altération de nos solutions par l'appareil.

Source lumineuse. — Les indices ont été pris par rapport à la raie D du sodium et par rapport aux raies α , β et γ de l'hydrogène.

Comme l'appareil est très précis, nous pouvons affirmer juste la 4^e décimale de nos indices.

Calculs. — Les calculs ont été effectués à l'aide de tables faites par le constructeur, les indices étant tous calculés à partir des nombres obtenus pour les indices de la raie D du sodium.

Notations employées. — Dans toutes les réfractions que nous mentionnerons au cours de ce travail, nous désignerons par :

n l'indice de réfraction proprement dit, suivi de α , D, β ou γ , d'après la raie par rapport à laquelle il a été pris.

$\mathcal{N}_{\text{(solution ou substance)}}$, la réfraction spécifique des solutions (ou substances pures), calculée toujours à partir de n par la formule de Lorentz-Lorentz.

$\mathcal{N}_{\text{(substance)}}$ (dans le cas d'un corps dissous) la réfraction spécifique obtenue par l'application de la règle des mélanges à la réfraction spécifique de la solution.

$\mathcal{M}$ la réfraction moléculaire du corps étudié.

La formule de Lorentz-Lorentz est la suivante :

$$\mathcal{N} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

où n représente l'indice de réfraction et d la densité de la solution. Cette formule suppose la condition que n et d soient toujours déterminés à la même température, ce qui est notre cas puisque nous avons toujours opéré à 25° à un dixième de degré près.

La réfraction spécifique d'une substance dissoute s'ob-

tient aisément, par la règle des mélanges, à partir de la réfraction spécifique de la solution.

En effet, comme on admet que les réfractions spécifiques des composants d'une solution (substance dissoute et dissolvant) sont des propriétés additives (au même titre que les rotations magnétiques), on peut écrire pour la solution :

$$100 \cdot \mathcal{N}_{(\text{solution})} = p \cdot \mathcal{N}_{(\text{substance})} + (100 - p) \mathcal{N}_{(\text{eau})}$$

d'où :

$$\mathcal{N}_{(\text{substance})} = \frac{100 \mathcal{N}_{(\text{solution})} - (100 - p) \mathcal{N}_{(\text{eau})}}{p}$$

(Dans cette formule p représente le % en grammes de corps dissous dans 100 gr. de solution).

Enfin la *réfraction moléculaire*, s'obtient, indifféremment pour les corps dissous dans l'eau et pour les corps purs, en multipliant la réfraction spécifique par le poids moléculaire de la substance à étudier. Si on le désigne par M :

$$\mathcal{M} = \mathcal{N} \cdot M$$

Comme on le voit, les réfractions spécifiques et moléculaires ne sont pas fonctions des données correspondantes de l'eau, contrairement à ce qui a lieu pour les rotations magnétiques spécifiques et moléculaires.

Réfraction de l'eau. Nombres obtenus. Comparaisons avec ceux des auteurs

Nous avons obtenu, comme réfraction spécifique $\mathcal{N}$ de l'eau à 25°, les nombres consignés dans le tableau suivant et nous y avons joint ceux trouvés par d'autres expérimentateurs.

	$\mathcal{V}_\alpha$	$\mathcal{A}_D$	$\mathcal{A}_\beta$	$\mathcal{N}_\gamma$
Varin	0,20493	0,20605	0,20830	0,21007
Bauer (1)	0,20506	0,20609	0,20836	0,21009
V. Guerdjikowa (2).		0,20604		

Ces nombres, presque identiques, montrent la constance de l'appareil et la certitude que nous pouvons avoir dans les résultats de nos mesures de réfraction.

PRODUITS EMPLOYÉS

Les corps minéraux que nous avons étudiés proviennent tous de chez Kahlbaum. Ce sont des produits purs. Malgré cela, nous les avons tous analysés avant leur étude.

Les corps organiques ont été préparés pour la première fois en quantités importantes au laboratoire de M. Moureu, et ce sont ces échantillons originaux qui ont servi à nos mesures. Nous y reviendrons au commencement de la deuxième partie.

DIVISIONS DE LA PREMIÈRE PARTIE :

Chaque chapitre est consacré à l'étude d'un des corps suivants :

Acide perchlorique. Perchlorate de sodium. Nitrate et perchlorate d'argent. Perchlorate de baryum. Perchlorate mercurieux. Perchlorate mercurique.

Vient ensuite une comparaison entre le perchlorate mercurieux et le perchlorate mercurique et enfin la conclusion de la première partie.

(1) BAUER. Thèse Nancy, mars 1904, page 69.

(2) W. GUERDJIKOWA. Thèse Nancy, 1910, page 85.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DES PERCHLORATES

CHAPITRE PREMIER

ACIDE PERCHLORIQUE

Nous nous sommes proposé dans ce chapitre l'étude de l'acide perchlorique, afin de déterminer la valeur de la rotation magnétique du radical $\text{ClO}^{\cdot}$ dans cet acide.

Pour cela, nous avons d'abord analysé l'échantillon que nous avons entre les mains, puis nous avons préparé avec ce produit plusieurs solutions aqueuses diversement concentrées et nous les avons soumises aux différentes déterminations que nous avons indiquées au début de ce travail.

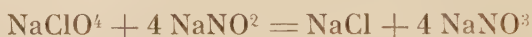
L'acide perchlorique employé était le produit pur HClO_4 ($D = 1,54$ soit 60 %) fourni par Kahlbaum. Malgré cette origine, nous en avons fait l'analyse et y avons dosé le $\text{ClO}^{\cdot}$ et l'acidité.

§ I^{er}. ANALYSE

L'analyse d'un perchlorate (ou de l'acide perchlorique neutralisé par un alcali) en le réduisant à l'état de chlo-

rure, présente d'assez grandes difficultés, à cause de la stabilité relativement grande des perchlorates comparés aux hypochlorites ou aux chlorates. Aucune des méthodes employées habituellement pour les sels oxygénés du chlore ne permet de réduire les perchlorates. Les sels ferreux ne les réduisent pas.

Pour réussir à capter l'oxygène de ClO^4 , nous avons employé après d'autres essais infructueux *la méthode de Diltrich et Bollenbach* (1) ou à *l'azotite de sodium*. Cette méthode, qui a déjà été décrite dans une thèse faite au laboratoire (2), est basée sur la réaction suivante :



Pour l'application, elle nécessite quelques tours de mains sans lesquels il est impossible, comme nous en avons fait l'expérience au début, d'arriver à de bons résultats.

Les auteurs indiquaient, pour faire la réduction, l'emploi de capsules de platine ou de nickel. L'usage de ces vases n'est pas à conseiller, à cause de l'action très énergique des réactifs sur les parois des vases et la destruction rapide des creusets.

Le creuset en porcelaine de Bayeux, malgré sa grande altérabilité aux alcalis ou sels alcalins fondus, nous a donné des résultats satisfaisants ; mais après chaque opération, il est tout à fait hors d'usage, la porcelaine étant détruite et tombant en poussière.

Pour effectuer le dosage, on opère de la manière suivante. Au perchlorate, ou, dans le cas qui nous occupe, à l'acide perchlorique neutralisé et pesé, on

(1) BER. Tome XXXVIII. p. 751. 1905.

(2) FUCHS. Méthode de détermination des chaleurs spécifiques des solutions. Thèse Nancy, 1906 (février), p. 64.

ajoute dix fois son poids environ d'azotite de sodium exempt de chlore. Puis le creuset muni de son couvercle est porté sur le bec de gaz. On fait d'abord une flamme très petite de deux centimètres environ, jusqu'à ce que la masse ait perdu toute son eau et soit arrivée à l'état de fusion, ce qui donne un liquide jaune, grimpant facilement après les parois du creuset.

Le liquide se met bientôt à bouillir en projetant de petites vésicules d'azotite de sodium fondu (d'où utilité de la présence du couvercle). On maintient l'ébullition en augmentant progressivement la flamme jusqu'à la fin de l'opération qui dure une heure au moins. A ce moment, la flamme doit avoir la longueur normale de la flamme d'un brûleur ordinaire de Bunsen, de telle sorte que le fond du creuset soit au rouge. L'élévation de température, à la fin de l'opération, est indispensable pour obtenir une réduction totale du perchlorate analysé (coup de feu). De cette manière, la réduction s'opère bien, sans déflagration ni explosion, et il ne nous est jamais arrivé d'accident, pendant les nombreuses analyses, au cours desquelles nous avons employé cette méthode.

Quand la réduction est terminée, on éteint le bec de gaz et on laisse refroidir. Il arrive souvent à ce moment que la substance même du creuset, désagrégée par les réactifs, se fendille et se sépare en plusieurs morceaux. Aussi pour la reprise par l'eau, faut-il agir avec de grandes précautions, si l'on ne veut pas perdre de substance. La masse fondue, reprise par l'eau bouillante, est recueillie dans un vase de Bohême ; le creuset est lavé ainsi que le couvercle, puis le liquide recueilli est filtré pour séparer la silice et les terres qui ont pu être désagrégées pendant l'opération.

La solution, qui contient du chlorure de sodium provenant de la réduction, de l'azotite de sodium en excès et de l'azotate de sodium dû à l'oxydation de l'azotite par le perchlorate, est alors additionnée à une douce température, d'azotate d'argent.

Il précipite du chlorure d'argent et en même temps de l'oxyde d'argent, puisqu'on est en milieu alcalin. Il nous a paru prudent d'opérer ainsi, afin d'éviter les pertes de chlorure de sodium par effervescence de la solution, au moment de la neutralisation du nitrite en excès par l'acide azotique.

De cette manière, le chlorure de sodium est précipité avec l'argent et quand on neutralise, les pertes sont inappréciables, à condition de couvrir le vase d'un verre de montre que l'on rince dès que le liquide est redevenu tranquille. Pendant la neutralisation, il se produit un abondant dégagement de vapeurs nitreuses qui disparaissent petit à petit.

On chauffe alors le liquide pour rassembler le chlorure d'argent et pour chasser les vapeurs nitreuses qui seraient restées en dissolution et on termine l'opération comme pour un dosage de chlore par pesée à l'état de chlorure d'argent, ou par dosage volumétrique.

Il n'y a pas lieu de s'inquiéter de la précipitation d'oxyde d'argent qui accompagne le chlorure. Il disparaît en effet aussitôt que l'on se trouve en milieu acide.

Nous avons ainsi vérifié la pureté de notre acide perchlorique. Pour cela, nous avons prélevé deux essais d'acide concentré exactement pesés au 1.10^e de milligramme ; nous les avons neutralisés par un léger excès de soude, dans le creuset même où devait se faire la réduction, et nous avons évaporé le tout à sec. Puis le

NaClO^4 sec, a été réduit par addition de 10 grammes environ d'azotite de sodium, comme il a été dit ci-dessus.

Analyse de HClO^4 concentré

Dosage de ClO^4

	I ^{er} Essai	II ^e Essai	Moyenne
Poids d'acide .	1,0606	1,0656	
Poids de AgCl .	0,9090	0,9135	
ClO^4 %	59,44	59,46	59,45
HClO^4 %	60,05	60,06	60,06

Dosage de l'acidité

Nous avons pesé 0,8 à 0,9 grammes d'acide concentré prélevé sur le même échantillon que pour doser ClO^4 . Nous avons pesé deux échantillons et les avons dilués à 100 centimètres cubes mesurés exactement, puis nous avons fait le titrage sur 20 et 25 centimètres cubes de liqueur diluée : le titrage a été effectué en présence de phénolphthaléine, à l'aide d'une solution d'eau de baryte titrée, telle que 20 centimètres cubes d'acide sulfurique $\frac{\text{mol.}}{10}$ corresponde exactement à 32,80 centimètres cubes d'eau de baryte, c'est-à-dire que ces 32,8 centimètres cubes contiennent 0,3069 grammes de BaO :

	I ^{er} Essai	II ^e Essai	Moyenne
Poids d'acide prélevé	0,8398	0,8756	
Volume total 100 ^{cc} . Prélevé.	20 ^{cc}	25 ^{cc}	
Titration (eau de baryte)	8,20	10,7	
HClO^4 %	59,81	59,89	59,85
ce qui donne, à partir de ce $\frac{0}{10}$ d'acide perchlorique :			
H %	0,6003		

Si nous faisons le rapport analytique $\frac{H}{ClO^4}$, nous obtenons :

	Calculé	Trouvé
$\frac{H}{ClO^4}$	0,01006	0,01009.

Nous pouvons donc considérer l'acide comme pur et nous admettrons comme teneur en $HClO^4$ la suivante, moyenne des % trouvés par dosages séparés des deux ions :

$$HClO^4 \% = \frac{60,06 + 59,85}{2} = 59,96.$$

On peut s'étonner que nous donnions le même poids aux deux dosages. C'est pourtant tout à fait logique, car les erreurs expérimentales qui peuvent se produire, sont aussi nombreuses dans un cas que dans l'autre.

Etant en possession d'une solution aqueuse d'acide perchlorique pur contenant 59,96 % gr. de $HClO^4$, nous pouvons l'étudier au point de vue qui nous intéresse, c'est-à-dire mesurer sa rotation magnétique et sa réfraction.

§ II. ROTATION MAGNÉTIQUE et RÉFRACTION

Nous avons préparé trois solutions d'acide perchlorique pur contenant environ 20, 40 et 60 % de $HClO^4$, les % étant les % chimiques, c'est-à-dire respectivement 20, 40 et 60 grammes de $HClO^4$ dans 100 grammes de solution.

Le titre des différentes solutions en $HClO^4$ % a été déterminé acidimétriquement. Nous avons pesé chaque

fois au 1 10^e de milligramme près deux essais d'acide et titré la solution à l'eau de baryte. (32,8^{ce} d'eau de baryte = 0,3069 gr. de BaO).

Solution 20 %

	I ^{er} Essai	II ^e Essai	Moyenne
Poids de solution.	2,2117	2,2145	
Titration (cc. eau de baryte)	36,40	36,42	
HClO ⁴ % (v).	20,16	20,15	20,16

Solution 40 %

	I ^{er} Essai	II ^e Essai	Moyenne
Poids de solution.	1,3055	1,3064	
Titration (cc. eau de baryte)	42,25	42,25	
HClO ⁴ % (p).	39,65	39,62	39,63

Solution 60 %

(Voir acide concentré p. 49 et 50)	Moyenne
HClO ⁴ % (p).	59,96

Le tableau ci-dessous contient outre la densité exacte à 4 décimales (d_4^{20}), la normalité (N) des solutions et le volume moléculaire exact (V).

La *normalité* est le nombre de molécules par litre. On peut l'obtenir par le raisonnement suivant :

100 grammes de solution contiennent p gr. du corps.
 100 centimètres cubes contiennent pd — —
 1000 — — — — — $10 pd$ — —
 ou $\frac{10 pd}{M}$ molécules.

$$N = \frac{10 \, pd}{M}$$

Où M est le poids moléculaire du corps et d la densité de la solution.

Nous avons calculé aussi le *volume moléculaire* exact. Si nous appelons M le poids moléculaire du corps anhydre, dans la solution, S la quantité d'eau qui dissout le poids M du corps, p le % réel du corps dissous dans 100 grammes de solution, nous pouvons écrire la proportion suivante :

$$\frac{p}{100 - p} = \frac{M}{S}$$

De quoi se compose le volume moléculaire du corps dissous ?

Du volume total diminué du volume de l'eau existant dans la solution.

Le volume total est exprimé par $\frac{M + S}{d}$ (d = densité solution).

Le volume réel de l'eau est exprimé par $\frac{S}{d_0}$ (d_0 = densité de l'eau d_4^{25}).

Le volume moléculaire sera exprimé par :

$$V = \frac{M + S}{d} - \frac{S}{d_0}$$

C'est ce V que nous donnerons dans la suite, avant l'étude de chaque solution. Il renseigne quelquefois sur l'état de cohésion de la matière dissoute (1).

(1) Il est à remarquer que la formule qui donne le volume moléculaire est très sensible : elle se ressent des moindres erreurs expérimentales et ses indications permettent souvent d'apprécier le degré de précision des expériences.

Densités, normalités et volume moléculaire

p %	d_4^{25}	N	V
20,16	1,1245	2,257	44,12
39,63	1,2912	5,094	42,84
59,96	1,5274	9,116	42,41

Plus haut, nous avons désigné (Généralités, formule de Verdet, page 26) par α l'angle lu net des opercules, s la rotation magnétique spécifique et m la rotation moléculaire.

Pour les rotations magnétiques des solutions d'acide perchlorique, nous avons obtenu les nombres suivants :

Rotations magnétiques

p	α	s	m
20,16	4° 632	0,187	1,042
39,63	4° 328	0,193	1,077
59,96	3° 997	0,218	1,216

Comme on le voit par les α consignés dans ce tableau, l'acide perchlorique a une rotation magnétique plus faible que celle de l'eau.

Si on en fait la représentation graphique, en prenant pour abscisses les % en grammes de HClO_4 des solutions et pour ordonnées l'angle de rotation, en degrés et fractions décimales de degrés, on obtient une courbe très légèrement concave vers les abscisses (presque une ligne droite) et qui tend à couper les abscisses (voir tableau des courbes de rotations).

Calcul du module de rotation magnétique de ClO_4 dans HClO_4 . — Si, nous basant sur les valeurs données dans la monographie de Schœnrock (1) pour la valeur de l'H

(1) GRAHAM OTTO'S. *Chemie* loc. cit., p. 808.

dans un acide, nous retranchons cette valeur de la rotation moléculaire de l'acide perchlorique, nous obtenons une série de différences qui correspondent à la rotation moléculaire due à ClO^1 .

p	m trouvé	—rotation de H = rotation de ClO^1	
20,16	1,04	0,69	0,35
39,63	1,08	0,69	0,39
59,96	1,22	0,69	0,53

Moyenne : 0,42

Ce résultat sera utilisé dans la suite de la première partie.

Dans les tableaux suivants sont consignés les résultats des mesures de réfraction.

1° Indices de réfraction (n)

p	α	D	β	γ
20,16	1,34520	1,34708	1,35117	1,35448
39,63	1,36526	1,36721	1,37148	1,37480
59,96	1,39596	1,39799	1,40234	1,40590

2° Réfraction spécifique des solutions

p	α	D	β	γ
20,16	0,18898	0,18991	0,19193	0,19355
39,63	0,17316	0,17398	0,17579	0,17720
59,96	0,15730	0,15800	0,15953	0,16077

3° Réfraction spécifique de HClO^1

p	α	D	β	γ
20,16	0,12634	0,12604	0,12708	0,12793
39,63	0,12496	0,12513	0,12627	0,12705
59,96	0,12558	0,12592	0,12697	0,12782

4^e Réfraction moléculaire de HClO_4 (c. M.).

p	α	D	β	γ
20,16	12,69	12,66	12,77	12,85
39,63	12,55	12,57	12,69	12,76
59,96	12,62	12,65	12,76	12,84

Nous constatons ici un phénomène que nous ne nous sommes pas expliqué, à savoir que dans certains cas $\mathcal{N}_x$ et $\mathcal{M}_x$ sont plus grands pour les solutions diluées que $\mathcal{N}_D$ et $\mathcal{M}_D$. Ici la solution à 20,16 % est seule dans ce cas. Il n'y a pas lieu d'incriminer les calculs, car ces calculs ont été refaits plusieurs fois avec grande attention. Nous sommes donc très surpris de ces résultats que nous avons retrouvés pour presque toutes nos solutions aqueuses, et seulement pour les plus diluées.

Si nous comparons entre eux les s (rotation spécifique) et les $\mathcal{N}$ (réfractions spécifiques), nous voyons que les rotations spécifiques varient beaucoup plus avec le changement de concentration que la réfraction spécifique. Si prenant les s et les $\mathcal{N}_D$ extrêmes dans les tableaux précédents nous faisons le calcul $\frac{a-b}{b}$, nous trouvons comme écart :

	Ecart	Ecart %
Pour $\mathcal{N}_D$ $\frac{0,12604 - 0,12513}{0,12513}$	$= 0,0073$	0,73
Pour s $\frac{0,218 - 0,187}{0,187}$	$= 0,167$	16,7

Cette différence dans les écarts est assez grande. Elle est due en faible partie aux erreurs expérimentales, qui sont plus difficiles à éviter dans les lectures polarimétriques, à cause de la sensibilité variable de l'œil suivant les jours et la fatigue de l'opérateur.

§ III. ESSAIS DE RELATION

entre l'angle de rotation magnétique et l'indice de réfraction

Dans le cas de l'acide perchlorique, comme dans celui des perchlorates, nous avons cherché à vérifier par le calcul, si des relations entre α et n , de la forme par exemple : $\frac{\alpha}{\alpha_0} = n^x$, n'existeraient pas entre ces deux grandeurs. Dans le cas de l'acide perchlorique, nous avons été obligé d'intervertir l'expression puisque α est plus petit que α_0 ; nous aurions été amené par la suite des calculs à prendre le logarithme d'un nombre négatif, ce qui est impossible.

Nous avons d'abord calculé $(-x)$ dans la relation :

$$\frac{\alpha_0}{\alpha} = n^{(-x)}$$

où α représente l'angle de rotation net de la substance, α_0 l'angle de rotation net de l'eau pure et n l'indice de réfraction de la solution :

Nous avons trouvé :

p	$-x$	Ecart $\frac{(a-b)}{b}$
20,16	0,1973 (b)	2,12
39,63	0,4050	
59,96	0,6156 (a)	

Nous avons ensuite calculé B dans la relation :

$$B = \frac{\alpha}{\alpha_0} \cdot \frac{1}{n^2(n^2 - 1)}$$

H. Becquerel admettait en effet que le rapport $\frac{\alpha}{n^2(n^2 - 1)}$ caractérisait la nature chimique d'une substance. Les

corps d'une même famille chimique ont d'après lui sensiblement le même rapport $\frac{\alpha}{n^2(n^2-1)}$. Mais l'expérience montre qu'il y a aussi des corps de structure et de nature chimique très différentes qui donnent le même rapport.

Pour les dissolutions, ce qui nous intéresse surtout ici, Becquerel disait : « Le rapport $\frac{\alpha}{n^2(n^2-1)}$ varie d'une dissolution à l'autre, mais pour les dissolutions d'un même sel, on a des nombres très voisins les uns des autres qui croissent à mesure que la proportion du sel augmente dans la dissolution ». Nous aurons dans la suite de notre travail, occasion de vérifier cette assertion de Becquerel.

Quoi qu'il en soit, notre expression diffère de celle de Becquerel en ce que nous divisons α par la rotation de l'eau pure (α_0) tandis que cet auteur divisait α par la rotation du sulfure de carbone. Nous avons ici aussi calculé l'expression inverse :

$$B' = \frac{\alpha_0}{\alpha} \cdot \frac{1}{n^2(n^2-1)}$$

et nous avons trouvé pour B et B' les valeurs suivantes :

<i>p</i>	B	B'
20,16	0,6378 (a)	0,7174 (a)
39,63	0,5422	0,6985
59,96	0,4362 (b)	0,6589 (b)

les écarts étant :

Ecart $\left(\frac{a-b}{b}\right)$	0,462	0,089
Ecart %.	46,2	8,9

Ces nombres montrent que l'écart est plus petit pour B' que pour B. Nous avons aussi essayé de calculer une troisième formule :

$$\frac{\alpha_0}{\alpha} = \left(\frac{n-1}{n_0-1} \right)^{(-y)}$$

qui nous a donné, comme le montrent les nombres ci-dessous, encore un plus grand écart que $(-x)$:

p	$(-y)$	Ecart $\frac{a-b}{b}$
20,16	1,375 (a)	2,508
39,61	1,278	
59,96	1,148 (b)	

Si on compare les résultats fournis par le calcul de ces différentes formules, on constate que c'est la formule en B ou plutôt B' qui donne l'écart le plus faible avec 8,9 % seulement. Des autres formules on ne peut pas parler, tellement les résultats diffèrent pour les concentrations extrêmes.

CHAPITRE II

PERCHLORATE DE SODIUM

Le perchlorate de sodium que nous avons employé, provenait, comme l'acide perchlorique, de la maison Kahlbaum. Ce produit était loin d'être pur, aussi avons-nous dû le purifier par plusieurs cristallisations successives.

Nous avons employé la méthode dite par cristallisations troublées, qui s'applique particulièrement bien aux corps très solubles comme le perchlorate de sodium. Après chaque cristallisation le sel devenait plus blanc et sa solution incolore.

Quand la purification a été terminée, le sel se présentait sous forme de cristaux blancs, très petits et très déliquescents. Pour obtenir le sel pur et sec, nous avons dû le dessécher à l'étuve à air chaud, réglée à 110° puis dans le vide sec sur l'acide sulfurique jusqu'à poids constant.

§ I^{er}. SOLUBILITÉ

Comme nous venons de le dire, le perchlorate de sodium est très soluble. Pour déterminer sa solubilité, qui ne l'avait pas encore été, du moins à notre connaissance, nous avons profité du dispositif si perfectionné pour régler la température, dont nous disposons au Laboratoire de Chimie physique. Dans le thermostat réglé à 0,05° près, nous avons fait deux séries d'expériences à une année d'intervalle; la deuxième année sur le même échantillon que la première année, après avoir ajouté une nouvelle quantité d'eau et de sel anhydre.

Nous avons fait tourner au sein de l'eau du thermostat, le NaClO_4 anhydre pur avec une certaine quantité d'eau et pendant 24 heures consécutives, dans un flacon en verre, muni d'un bouchon de caoutchouc et recouvert d'un chapeau en caoutchouc pour éviter toute rentrée de liquide extérieur.

Puis après avoir laissé reposer les cristaux, nous avons prélevé par siphonage deux essais de la solution claire et nous les avons pesés au 1/10^e de milligramme. Nous les avons ensuite évaporés d'abord dans le vide sec, puis à l'étuve jusqu'à poids constant et nous avons trouvé comme solubilité à 25° après 24 heures d'agitation :

	Année 1910			Année 1911	
	I	II	III	I	II
Poids de solution	1,9380	1,8443	1,7358	3,3290	3,9864
Poids de NaClO_4	1,3130	1,2513	1,1767	2,2573	2,7025
NaClO_4 ‰	67,75	67,85	67,79	57,81	67,79
NaClO_4 ‰ (Moyennes)	67,80			67,80	

C'est le NaClO^4 % grammes de solution (1).

Si nous rapportons à 100 grammes d'eau, nous trouvons :

$$P_{25^{\circ}} = \frac{67,80 \cdot 100}{100 - 67,80} = 210,56 \text{ gr. NaClO}^4.$$

C'est-à-dire que l'on peut dissoudre 210,56 gr. de NaClO^4 dans 100 grammes d'eau à 25° .

C'est comme on le voit un nombre considérable.

§ II. ANALYSE DU PERCHLORATE DE SODIUM

Malgré les purifications que nous avons fait subir au perchlorate de sodium, nous en avons fait l'analyse. Cette fois, nous n'avons pas dosé (ClO^4) ; nous nous sommes contenté de doser Na, à cause de la concordance que nous avons trouvée avec les chiffres théoriques.

Nous avons d'abord placé le produit pur et desséché (dans le vide sec jusqu'à poids constant), en quantité exactement connue dans un creuset de platine et nous avons versé par dessus de l'acide sulfurique pur et concentré. Nous avons ensuite chassé, en chauffant doucement, l'excès de H^2SO^4 et l'acide perchlorique. Quand tout HClO^4 a été chassé, nous avons élevé progressivement la température jusqu'à fusion tranquille du sulfate de sodium obtenu. L'analyse effectuée de cette manière, nous a donné les résultats suivants :

(1) Nous avons dans une première expérience déterminé la solubilité, après six heures d'agitation. Au bout de ce temps, elle avait déjà atteint 67,80.

	I ^{er} Essai	II ^e Essai	Moyenne	Théorie
Poids du corps sec.	1,9772	1,9939		
Na ² SO ⁴ pesé	1,1457	1,1547		
Na %	18,79	18,78	18,79	18,816
NaClO ⁴ %			99,86	

Pratiquement, on peut considérer le sel comme pur ; la légère différence provient sans doute d'une trace d'humidité qu'il est impossible de faire complètement disparaître.

La qualité du produit étant examinée, nous pouvons commencer nos études de réfraction et de rotation magnétique.

§ III. ROTATION MAGNETIQUE ET RÉFRACTION

Nous avons étudié quatre concentrations de perchlorate de sodium, voisines de 13, 30, 50 et 60 %. Leur titre a été déterminé par la pesée d'un poids connu de perchlorate de sodium sec que nous dissolvions dans un poids connu d'eau distillée et le titre était ensuite vérifié par pesée d'un poids arbitraire de solution déterminé au 1/10^e de milligramme, évaporation à poids constant et pesée du résidu sec, constitué par du perchlorate de soude anhydre.

Solution 13 %

1^o Méthode par pesée.

Poids de NaClO ⁴ .	22,502
Poids de solution .	164,30
NaClO ⁴ %	13,69

2^e Méthode par évaporation d'un poids connu de solution.

	I ^{er} Essai	II ^e Essai
Poids de solution . . .	5,5238	5,5105
Poids de NaClO ⁴ . . .	0,7571	0,7558
NaClO ⁴ %	13,70	13,71
Moyenne : $p = \frac{13,69 + 13,70 + 13,71}{3} =$	13,70.	

D'après la même méthode, nous avons trouvé pour les autres concentrations :

Solution 30 %

Pesée directe	NaClO ⁴ %	29,57
Retrouvé après évap.	—	29,57
		Moyenne : <u>29,57 (p)</u>

Solution 50 %

Pesée directe	NaClO ⁴ %	49,97
Retrouvé après évap.	—	49,88
		Moyenne : <u>49,92 (p)</u>

Solution 60 %

Pesée directe	NaClO ⁴ %	59,09
Retrouvé après évap.	—	59,12
		Moyenne : <u>59,10 (p)</u>

Densités

Elles ont été déterminées au moyen du pycnomètre en verre décrit précédemment, affleuré au thermostat à 25°, au moins trois fois de suite. Elles sont exactement

la densité d_4^{25} des solutions, car nous avons fait dans les calculs les corrections relatives à la poussée de l'air sur l'appareil et sur les poids.

Nous avons joint au tableau des densités, les normalités et le volume moléculaire pour chaque solution.

p	d_4^{25}	N	V
13,70	1,0917	1,22	45,10
29,57	1,2219	2,95	46,39
49,92	1,4339	5,84	47,89
59,10	1,5514	7,48	48,59

Connaissant les densités et les p des solutions, nous sommes à même d'étudier les rotations magnétiques.

Rotations magnétiques

Les nombres que nous donnons pour chaque solution sont constitués par la moyenne d'au moins 80 lectures polarimétriques.

p	α	s	m
13,70	4°758	0,2239	1,522
29,57	4,637	0,2550	1,734
49,92	4,412	0,2632	1,790
59,10	4,253	0,2610	1,775

Nous avons essayé de faire la représentation graphique des variations de l'angle de rotation magnétique du perchlorate de sodium avec la concentration de ses solutions en prenant pour abscisses les ‰ en grammes de NaClO_4 pour 100 grammes de solution et pour ordonnées les angles de rotation en degrés et fractions décimales de degrés ; nous avons obtenu une courbe descendante qui est presque une ligne droite jusqu'à la

concentration 50 %, puis qui s'incurve assez brusquement vers les abscisses. (Voir Tableau).

Si nous calculons à l'aide des chiffres consignés dans le dernier tableau, le module de rotation moléculaire de (ClO^4) , en nous basant toujours sur la partie du mémoire de Schœnrock qui concerne cette question (1) où nous rencontrons $\text{Na} = 1,07$, nous trouvons :

$m(\text{NaClO}^4)$	— $m(\text{Na})$	$= m(\text{ClO}^4)$
1,52	1,07	0,45
1,73	1,07	0,66
1,79	1,07	0,72
1,78	1,07	0,71

Moyenne : 0,64

Telle est la deuxième valeur que nous trouvons pour le *module de ClO⁴*, légèrement plus forte que la précédente.

Réfractions

Les tableaux ci-dessous contiennent les indices de réfraction et les réfractions spécifiques des solutions de perchlorate de sodium étudiées plus haut, ainsi que la réfraction spécifique et moléculaire du perchlorate de sodium déduite de ses solutions, tous ces nombres correspondant aux raies D et α β et γ .

Indices de réfraction des solutions (n)

p	α	D	β	γ
13,70	1,33990	1,34173	1,34580	1,34902
29,57	1,35169	1,35350	1,35749	1,36087
49,92	1,36961	1,37147	1,37542	1,37877
59,10	1,37917	1,38100	1,38505	1,38855

(1) GRAHAM OTTO'S. *Chemie*, p. 808.

Réfraction spécifique des solutions

ρ	α	D	β	γ
13,70	0,19195	0,19288	0,19496	0,19660
29,57	0,17686	0,17768	0,17948	0,18100
49,92	0,15759	0,15830	0,15980	0,16108
59,10	0,14902	0,14967	0,15108	0,15230

Réfraction spécifique de NaClO_4 ($\mathcal{N}$)

ρ	α	D	β	γ
13,70	0,10964	0,10978	0,11088	0,11190
29,57	0,10976	0,11006	0,11082	0,11182
49,92	0,11002	0,11040	0,11116	0,11198
59,10	0,11026	0,11063	0,11148	0,11233

Réfraction moléculaire de NaClO_4 ($\mathcal{M}$)

ρ	α	D	β	γ
13,70	13,43	13,45	13,58	13,71
29,57	13,45	13,48	13,58	13,70
49,92	13,48	13,52	13,62	13,72
59,10	13,51	13,55	13,66	13,76

Ici, contrairement à ce que nous avons trouvé pour HClO_4 , $\mathcal{N}_\alpha$ et $\mathcal{M}_\alpha$ sont plus petits que $\mathcal{N}_D$ et $\mathcal{M}_D$.

Si nous comparons les s et les $\mathcal{N}_D$ de ces solutions, nous voyons que l'écart % est pour s 16,6 % et pour $\mathcal{M}_D$ seulement 0,08 %, identiques à l'écart des s et $\mathcal{N}_D$ dans l'acide perchlorique.

§ IV. ESSAIS DE RELATION
entre l'angle de rotation magnétique α et l'indice
de réfraction n

Ici encore, nous avons essayé de trouver une relation pouvant relier la rotation magnétique et la réfraction ; nous avons d'abord calculé la relation :

$$\frac{\alpha}{\alpha_0} = n^x \text{ ou plutôt l'inverse } \frac{\alpha_0}{\alpha} = n^{(-x)}$$

puisque $\alpha_0 > \alpha$. Nous avons obtenu pour $(-x)$:

p	$(-x)$	
13,70	0,00121	(b)
29,57	0,00260	Ecart $\frac{\alpha - b}{b} = 5,648$
49,92	0,00568	
59,10	0,00803	
		(a)

Pour la formule de Becquerel, le calcul de B et B', nous a donné :

p	B	B'
13,70	0,6792	0,7094
29,57	0,6269	0,6867
49,92	0,5487	0,6638
59,10	0,5066	0,6595
	Ecart : 0,341	Ecart : 0,076
	34,1 %	7,6 %

Ces résultats montrent ici aussi que B et B' ne sont pas les constantes cherchées, ou plutôt, les valeurs *voisines* dont parle Becquerel.

Enfin, nous avons essayé la relation $\frac{\alpha_0}{\alpha} = \left(\frac{n - 1}{n_0 - 1} \right)^{(-y)}$
et le calcul de $(-y)$ nous a donné :

p	$(-y)$	
13,70	0,8037	Ecart :
29,57	0,7462	0,361
49,92	0,7134	36,1 %
59,10	0,9705	

Ce qui on le voit n'est pas non plus une constante.

Appendice au Chapitre II

Nous avons essayé de déterminer l'ionisation des solutions de perchlorate de sodium, par leur point de congélation. Nous avons obtenu les nombres consignés dans le tableau ci-dessous.

p est le % chimique.

P est le poids de NaClO_4 dans 100 grammes d'eau.

Δ l'abaissement cryoscopique en degrés et centièmes.

i le coefficient de Van t'Hoff déterminé par la formule : $i = \frac{\Delta M}{P \cdot 18,7}$ (18,7 étant la constante de l'eau, M le poids moléculaire de la substance considérée).

γ le degré d'ionisation calculé par la relation : $\gamma = \frac{i - 1}{n - 1}$ (n étant le nombre d'ions maximum que puisse donner la molécule, c.-à-d. ici $n = 2$).

p	P	Δ	i	γ
13,70	15,88	4° 27	1,762	0,762
29,57	41,99	11° 30	1,763	(0,763)
49,92	99,69	30° 10	1,978	(0,978) (?)
59,10	144,50	33° 75	1,530	(0,530)

De ces abaissements du point de congélation, en fonction du poids de NaClO_4 dissous, nous avons dressé une courbe, ayant pour abscisses les P et pour ordonnées les Δ . Il y a une anomalie pour $P = 100$. La courbe

formée d'abord par une ligne droite d'inclinaison constante jusque $P = 100$ change brusquement d'inclinaison à partir de ce point.

Nous ne donnons les calculs pour i et γ , qu'à titre de simple indication, puisqu'il est démontré, qu'à d'aussi grandes concentrations, on ne peut employer ces formules qui conviennent seulement à l'état dilué.

CHAPITRE III

Azotate d'argent et Perchlorate d'argent

Voulant étudier le perchlorate d'argent afin d'en déduire la valeur du module de (ClO^4) dans ce sel, nous fûmes très surpris de constater dans la série des métaux expérimentés par les auteurs, au point de vue qui nous intéresse, l'absence du module de l'argent. Aussi avons-nous désiré, par cette étude simultanée du perchlorate et de l'azotate d'argent, combler cette lacune, en employant un des moyens qui nous permettrait de déterminer à la fois la valeur de (ClO^4) dans la molécule Ag ClO^4 et celle de l'argent lui-même.

Nous allons donc commencer ce chapitre par l'étude de l'azotate d'argent, qui nous fournira le module de l'argent ; et, quand ce module nous sera connu, nous pourrons étudier la valeur de (ClO^4) dans Ag ClO^4 .

I. — AZOTATE D'ARGENT

L'azotate d'argent que nous avons utilisé est celui qui sert comme réactif dans les laboratoires de l'Institut Chimique.

Nous l'avons analysé avant de soumettre le sel à nos différentes mesures. Il se présentait sous forme de lames blanches, sonores, d'assez grandes dimensions. Nous avons commencé par pulvériser le produit brut au mortier d'agate, puis nous l'avons séché dans le vide sec, sous une cloche garnie de papier noir, jusqu'à poids constant.

§ 1^{er}. ANALYSE DE L'AZOTATE D'ARGENT

Nous avons effectué le dosage par précipitation de l'argent à l'état de chlorure à l'aide d'une liqueur étendue de chlorure de sodium pur. Nous ajoutons le chlorure de sodium en léger excès, après avoir acidifié par quelques gouttes d'acide azotique la solution d'azotate d'argent. Le chlorure d'argent une fois rassemblé a été filtré et pesé ; nous avons obtenu pour cette analyse les résultats consignés dans le tableau suivant :

	I	II	Moyenne
Poids de AgNO_3 .	0,9980	0,9889	
Poids de AgCl . .	0,8375	0,8300	
Ag %	63,19	63,20	63,20
AgNO_3 %	99,46	99,48	99,47

Le produit a donc une richesse en AgNO_3 pur égale à 99,47 %. Il est donc d'une qualité largement suffisante pour nos mesures de rotation magnétique et de réfraction.

§ II. ROTATION MAGNÉTIQUE ET RÉFRACTION

Nous avons fait trois solutions d'azotate d'argent, répondant aux concentrations : 20, 40 et 57 %.

Pour chacune d'elles, la teneur a été rigoureusement déterminée par un dosage pondéral d'argent à l'état de chlorure d'argent. Voici d'ailleurs le détail des analyses :

1° Solution 20 %

	I	II	Moyenne
Poids de solution.	4,7764	4,7702	
Poids de AgCl. . .	0,8492	0,8477	
AgNO ³ %	21,07	21,06	21,07

2° Solution 40 %

	I	II	Moyenne
Poids de solution.	2,9193	2,9331	
Poids de AgCl. . .	1,0037	1,0079	
AgNO ³ %	40,75	40,73	40,74

3° Solution 57 %

	I	II	Moyenne
Poids de solution.	1,3420	1,3318	
Poids de AgCl. . .	0,6431	0,6378	
AgNO ³ %	56,80	56,76	56,78

Densités

Elles ont toujours été déterminées avec la même précision que pour les solutions précédentes.

Voici les tableaux des densités (d_4^{25}) des solutions, leur normalité (N) et leur volume moléculaire (V) :

p	d_4^{25}	N	V
21,07	1,2053	1,49	30,72
40,74	1,4878	3,57	32,45
56,78	1,8349	6,13	33,39

Rotations magnétiques

Les rotations magnétiques ci-dessous indiquées sont pour chaque solution le résultat d'au moins 60 lectures, dans les conditions précédemment décrites :

p	α	s	m
21,07	5° 219	0,4252	4,0120
40,74	5° 621	0,4276	4,0345
56,78	6° 102	0,4276	4,0344

Comme on le voit, ces nombres sont très voisins les uns des autres, nous pouvons donc en tirer le module de l'argent avec beaucoup de certitude.

Comme les autres fois, reportons-nous aux tables de Schœnrock (1), nous trouvons que la rotation magnétique due au groupement NO^3 égale 0,33.

Si nous calculons Ag au moyen de ce nombre, nous trouvons :

p	$m (\text{AgNO}^3)$	$- m (\text{NO}^3)$	$= m (\text{Ag})$
21,07	4,01	0,33	3,68
40,74	4,04	0,33	3,71
56,78	4,03	0,33	3,70
			Moyenne : 3,70

(1) Ibid., p. 801.

Tel est le module de l'argent calculé à partir de son azotate. Par la représentation graphique nous voyons que l'azotate d'argent a une rotation franchement plus grande que celle de l'eau. La courbe que nous avons construite s'élève rapidement en formant une légère concavité vers les α . (Voir tableau).

Réfractions

Elles ont été déterminées de la même manière que précédemment : température constante (25°), etc.

Nous avons obtenu pour la réfraction de l'azotate d'argent les nombres suivants :

Indices de réfraction des solutions (n)

p	α	D	β	γ
21,07	1,35643	1,35853	1,36330	1,36728
40,74	1,39028	1,39285	1,39865	1,40352
56,78	1,43112	1,43412	1,44131	1,44752

Réfraction spécifique des solutions

p	α	D	β	γ
21,07	0,18148	0,18244	0,18462	0,18643
40,74	0,15943	0,16036	0,16245	0,16420
56,78	0,14110	0,14195	0,14400	0,14576

Réfraction spécifique de AgNO_3 (N)

p	α	D	β	γ
21,07	0,09412	0,09402	0,09592	0,09772
40,74	0,09345	0,09391	0,09576	0,09742
56,78	0,09262	0,09317	0,09505	0,10030

Réfraction moléculaire de AgNO_3 (C. H.)

p	α	D	β	γ
21,07	16,00	15,98	16,30	16,61
40,74	15,88	15,96	16,28	16,56
56,78	15,74	15,84	16,16	17,05

Ici encore nous trouvons que $\mathcal{N}_\alpha$ et $\mathcal{M}_\alpha$ sont plus grands que $\mathcal{N}_D$ et $\mathcal{M}_D$ pour la solution à 21,07 % seulement.

En comparant les s et les $\mathcal{N}_D$ des différentes solutions, nous voyons que, dans cette série d'expériences, ils sont presque identiques entre eux. L'écart extrême en effet $\left(\frac{a-b}{b}\right)$ n'est ici que :

Pour les s . . .	0,006	0,6 %
Pour les $\mathcal{N}_D$	0,009	0,9 %

De plus, cette légère variation a lieu en sens inverse. Tandis que s diminue avec la concentration, $\mathcal{N}_D$ augmente quand la concentration décroît.

Cette identité entre les résultats des différentes concentrations nous fait accepter avec confiance les nombres obtenus, en particulier pour la valeur du module de l'argent.

§ III. ESSAIS DE RELATION

entre α et n pour les solutions d'azotate d'argent

Les calculs que nous avons faits dans ce but nous ont donné les résultats suivants :

Pour $\frac{\alpha}{\alpha_0} = n^x$, nous avons trouvé pour x :

p	x	$\frac{a - b}{b}$
21,07	0,1976	
40,74	0,4066	Ecart : 2,082
56,78	0,6089	

Pour la formule en B, l'écart est beaucoup moindre :

p	B	$\frac{a - b}{b}$
21,07	0,6807	Ecart : 0,191
40,74	0,6275	19,1 %
56,78	0,5715	

Mais c'est pour la valeur de $y \frac{\alpha}{\alpha_0} = \left(\frac{n - 1}{n_0 - 1} \right)^y$ que nous avons trouvé dans la formule l'écart minimum :

p	y	$\frac{a - b}{b}$
21,07	0,8047	Ecart : 0,011
40,74	0,8085	1,1 %
56,78	0,8136	

Cette dernière formule donne donc ici des résultats constants.

II. — PERCHLORATE D'ARGENT

Le perchlorate d'argent que nous avons étudié, se présentait sous la forme d'une poudre cristalline blanche, très hygroscopique. Ses solutions noircissent à la lumière comme celles des autres sels d'argent. Ce sel est assez stable pour être manipulé sans précautions spéciales. Nous n'avons eu, en effet, jamais aucun accident au cours de nos expériences. Le produit que nous

avons utilisé provenait de chez Kahlbaum. Nous en avons fait l'analyse avant de l'étudier. Nous l'avons pris tel quel, sans lui faire subir aucun traitement (ni vide, ni étuve) de peur de l'altérer, et nous avons dosé successivement les deux ions (Ag) et (ClO^{I}).

§ I^{er}. ANALYSE

I. — Dosage de l'argent

Nous avons pesé au 1 10^e de milligramme deux essais du produit; nous avons précipité l'argent dans la solution au moyen d'une liqueur de chlorure de sodium ajoutée en léger excès. (ClO^{I}) a été dosé dans les eaux de lavage séparées de l'argent précipité.

	I	II	Moyenne
Substance pesée.	1,0435	1,0408	
AgCl	0,7110	0,7094	
Ag %	51,28	51,30	51,29
AgClO^{I} %	98,56	98,59	98,58

II. — Dosage de ClO^{I}

Pour doser (ClO^{I}) dans les eaux de lavage, nous étions d'abord obligé d'y doser le chlore en excès provenant de la liqueur de chlorure de sodium ajoutée pour précipiter l'argent. Ayant dosé le chlore en excès dans un volume connu, nous évaporions un autre volume connu, mais plus considérable, dans lequel, après dessiccation complète, nous réduisons le perchlorate de sodium à l'état de chlorure par action de l'azotite de sodium, comme il a été indiqué lors de l'analyse de l'acide perchlorique.

<i>Substance pesée.</i>	1,0435
Les eaux de lavage ont été amenés à 500 ^{cc} .	
Cl <i>excès</i> pour 500 ^{cc} d'eaux de lavage.	0,0104
Cl <i>total</i> pour 500 ^{cc} d'eaux de lavage (après réduction)	0,19043
Cl <i>correspondant</i> à (ClO ⁴)	0,18003
ClO ⁴ %	48,39
AgClO ⁴ %	100,9

Si nous faisons le rapport analytique de $\frac{\text{Ag}}{\text{ClO}^4}$ nous obtenons :

	Trouvé	Calculé
$\frac{\text{Ag}}{\text{ClO}^4}$	1,060	1,0847

D'autre part, si nous calculons les % de AgClO⁴ à partir des deux dosages, et en donnant une valeur double au dosage de l'argent beaucoup plus précis que celui de (ClO⁴), nous trouvons :

$$\text{AgClO}^4 \% = \frac{2 \cdot 98,58 + 100,9}{3} = 99,35.$$

Nous admettrons ce nombre comme richesse en AgClO⁴ de notre produit. Cette analyse nous montre que la substance est suffisamment pure pour être soumise à nos expériences.

§ II. ROTATIONS MAGNÉTIQUES ET RÉFRACTIONS

Nous avons préparé trois solutions de perchlorate d'argent. Leur teneur respective en AgClO⁴ de 26, 50 et 73 % environ a été chaque fois déterminée avec soin

au moyen d'un dosage d'argent à l'état de chlorure.
Voici d'ailleurs le détail de ces analyses :

1° Solution 26 %

	I	II	Moyenne
Poids de solution.	2,4827	2,4871	
Poids de AgCl. . .	0,4473	0,4507	
AgClO ⁴ %	26,06	26,21	26,14

2° Solution 50 %

	I	II	Moyenne
Poids de solution.	1,6740	1,6687	
Poids de AgCl. . .	0,5754	0,5748	
AgClO ⁴ %	49,72	49,83	49,78

3° Solution 73 %

	I	II	Moyenne
Poids de solution.	2,3371	2,3267	
Poids de AgCl. . .	1,1810	1,1776	
AgClO ⁴ %	73,09	73,21	73,15

Densités

Le tableau ci-dessous donne les densités (d_4^{20}), normalités et volumes moléculaires de ces solutions :

p	d_4^{20}	N	V
26,14	1,2594	1,588	42,24
49,78	1,6406	3,939	49,01
73,15	2,3069	8,139	46,54

Rotations magnétiques

Les nombres suivants sont chacun les résultats d'au moins 80 lectures :

p	α	s	m
26,14	5° 188	0,3728	4,290
49,78	5° 471	0,3578	4,118
73,15	6° 079	0,3641	4,191

Comme on le voit les α sont plus grands pour le perchlorate d'argent que pour l'eau. La représentation graphique nous donne ici une courbe ressemblant beaucoup à celle de l'azotate d'argent. Avec les mêmes coordonnées, elle s'élève de la même manière, mais un peu moins rapidement que celle-là et sa concavité vers les α est moins accusée que pour la courbe de l'azotate.

De la comparaison de ces deux courbes, paraît ressortir que la rotation magnétique a un rapport très intime avec le poids des ions qui constituent les sels : ainsi, en comparant l'azotate d'argent et le perchlorate d'argent, nous voyons que pour l'un et l'autre la rotation augmente rapidement avec la concentration, mais pour le perchlorate, elle paraît être retardée à cause du poids considérable ($\text{ClO}^4 = 99,45$) que l'ion argent traîne avec lui dans cette molécule.

Si, avec les m trouvés pour AgClO^4 et avec le module de l'argent, pris dans l'azotate d'argent (même chapitre, 1^{re} partie), nous calculons le module de (ClO^4), nous trouvons :

p	$m (\text{AgClO}^4)$	$- m (\text{Ag})$	$= m (\text{ClO}^4)$
26,14	4,29	3,70	0,59
49,78	4,12	3,70	0,42
73,15	4,19	3,70	<u>0,49</u>
Moyenne : 0,50			

Remarquons en passant que ce module est très voisin du module trouvé pour $(\text{ClO}^{\frac{1}{2}})$ dans le perchlorate de sodium (0,64) et surtout dans l'acide perchlorique (0,42). Dans la suite nous adopterons la moyenne de ces trois nombres $\text{ClO}^{\frac{1}{2}} = 0,52$.

Réfractions

Elles ont été déterminées comme d'habitude, avec le plus grand soin, à 25° et pour les différentes raies D et α , β , γ .

Indices de réfraction des solutions (n)

p	α	D	β	γ
26,14	1,35669	1,35856	1,36292	1,36648
49,78	1,39336	1,39547	1,40044	1,40439
73,15	1,45544	1,45797	1,46365	1,46839

Réfraction spécifique des solutions

p	α	D	β	γ
26,14	0,17379	0,17461	0,17651	0,17806
49,78	0,14559	0,14628	0,14790	0,14919
73,15	0,11771	0,11828	0,11954	0,12059

Réfraction spécifique de $\text{AgClO}^{\frac{1}{2}}$ / . . .

p	α	D	β	γ
26,14	0,08615	0,08577	0,08669	0,08745
49,78	0,08586	0,08598	0,08696	0,08773
73,15	0,08575	0,08607	0,08696	0,08773

Réfraction moléculaire de AgClO_4 (1. //)

p	α	D	β	γ
26,14	17,86	17,78	17,97	18,13
49,78	17,80	17,83	18,03	18,19
73,15	17,78	17,85	18,03	18,19

Nous constatons encore ici que $\mathcal{N}_\alpha$ et $\mathcal{M}_\alpha$ sont plus grands que $\mathcal{N}_D$ et $\mathcal{M}_D$ pour la solution à 26,14 % seulement.

Comparons les s et les $\mathcal{N}_D$; nous voyons que les écarts maxima $\left(\frac{a-b}{b}\right)$ sont :

Ecart des s . . .	0,024	2,4 %
Ecart des $\mathcal{N}_D$	0,004	0,4 %

Comme pour l'azotate, on voit qu'ici les expériences sont très serrées, ce qui nous permet de croire à la précision et à l'exactitude des résultats obtenus dans ce chapitre.

§ III. ESSAIS DE RELATION pour les solutions de AgClO_4 , entre la rotation magnétique et la réfraction

Les expressions déjà indiquées, nous ont donné ici :

p	x	B	y
26,14	0,1781 (b)	0,6766 (a)	0,7248 (a)
49,78	0,3463	0,6068	0,6508
73,15	0,5651 (a)	0,5171 (b)	0,6658 (b)
Ecart $\left(\frac{a-b}{b}\right)$	2,173	0,308	0,114
%	(217,3)	30,8	11,4

Ici encore, la formule en y nous fait croire qu'elle se rapproche le plus de la concordance cherchée.

CHAPITRE IV

PERCHLORATE DE BARYUM

Le perchlorate de baryum que nous avons utilisé, provenait, lui aussi, de chez Kahlbaum. Il existe normalement (1) sous forme de trihydrate $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; il perd deux molécules d'eau à la température ordinaire sur l'acide sulfurique, la troisième, seulement vers 100°, et difficilement. Cette propriété nous a empêché d'obtenir la concordance que nous aurions voulu, dans les résultats de l'analyse. On le verra plus loin.

Le perchlorate de baryum est un sel stable et *très soluble*. Nous avons pu en faire des solutions trois fois normales, ce qui est énorme si l'on songe au poids moléculaire de ce corps ($M = 336,29$).

(1) GMELIN-KRAUT'S Handbuch der anorganischen Chemie, vol. II. Tome 2, p. 67, 1909.

§ I^{er}. ANALYSE

Pour l'analyse, le produit cristallisé a été finement pulvérisé, puis séché plusieurs jours, d'abord dans le vide sec, puis à l'étuve à 105-110°. Une fois sec, notre produit est resté très sensible à la moindre trace d'humidité qu'il absorbait avec une très grande rapidité. Nous avons voulu malgré cela prélever simultanément dans le lot séché plusieurs essais pour l'analyse ; aussi avons-nous obtenu des résultats quelque peu discordants, malgré la remarquable constance que donnent habituellement les dosages de sulfate de baryum, à cause de cette influence des moindres traces d'humidité sur le produit sec.

I. — Dosage du baryum

Le baryum a été dosé à l'état de sulfate de baryum par précipitation de la solution du sel au moyen d'une liqueur étendue d'acide sulfurique.

	I	II	III	Moyenne
S ^{ce} pesée. . .	0,4991	0,4970	0,4980	
BaSO ⁴	0,3431	0,3408	0,3427	
Ba %	40,45	40,35	40,49	40,43
Ba(ClO ⁴) ² %.	99,02	98,78	99,13	98,98

II. — Dosage de ClO⁴

Nous avons réduit le (ClO⁴) à l'état de chlorure directement à partir du perchlorate de baryum primitif par la méthode habituelle à l'azotite de sodium ; nous avons obtenu :

Perchlorate de baryum pesé.	0,4944
Chlorure d'argent (AgCl) . .	0,4237
ClO^4 %	59,44
$\text{Ba}(\text{ClO}^4)^2$ %	100,5

Si nous calculons le % de $\text{Ba}(\text{ClO}^4)^2$ du produit tel que nous l'avons soumis à l'analyse, en donnant le même poids aux dosages des deux ions, nous trouvons :

$$\text{Ba}(\text{ClO}^4)^2 \% = \frac{98,98 + 100,5}{2} = 99,74.$$

D'autre part, si nous faisons le rapport analytique, nous obtenons :

	Trouvé par l'analyse	Calculé
$\frac{\text{Ba}}{\text{ClO}^4}$	0,6802	0,6906
Ecart %	1,5	

Le produit est donc d'une pureté suffisante pour être soumis aux études que nous voulons entreprendre.

§ II. ROTATIONS MAGNÉTIQUES ET RÉFRACTIONS

Nous avons préparé trois solutions de $\text{Ba}(\text{ClO}^4)^2$ avec des concentrations voisines de 15, 30 et 60 %, et nous avons établi leur titre par précipitation du baryum au moyen d'acide sulfurique étendu et pesée du sulfate de baryum obtenu ; voici les analyses :

1° Solution 15 %

	I ^{er} Essai	II ^e Essai	Moyenne
Poids de solution . .	5,7538	5,7466	
BaSO ⁴ pesé	0,6101	0,6084	
Ba(ClO ⁴) ² 0/0	15,27	15,25	15,26

2° Solution 30 %

	I ^{er} Essai	II ^e Essai	Moyenne
Poids de solution. . .	2,5089	2,5129	
BaSO ⁴ pesé	0,5006	0,5011	
Ba(ClO ⁴) ² 0/0	28,74	28,73	28,735

3° Solution 60 0/0

	I ^{er} Essai	II ^e Essai	Moyenne
Poids de solution. . .	1,8000	1,8010	
BaSO ⁴ pesé	0,7390	0,7398	
Ba(ClO ⁴) ² 0/0	59,14	59,17	59,16

Densités

Voici le tableau des densités et des normalités des solutions, ainsi que le volume moléculaire du perchlorate dissous.

<i>p</i>	<i>d</i> ₄ ²⁵	N	V
15,26	1,1288	0,51	79,30
28,735	1,2806	1,09	77,39
59,16	1,7833	3,14	85,92

Rotations magnétiques

Voici maintenant le tableau des rotations magnétiques (moyennes de 80 lectures pour chaque concentration).

p	α	s	m
15,26	4° 885	0,202	3,777
28,735	4 843	0,192	3,576
59,16	4 690	0,212	3,956

Ici encore, nous avons fait la représentation graphique des variations de l'angle de rotation avec la concentration. En employant les mêmes coordonnées que pour les corps précédents, nous avons obtenu une courbe ressemblant à celles de l'acide perchlorique et du perchlorate de sodium puisque les α du perchlorate de baryum sont, comme ceux du perchlorate de sodium et de l'acide perchlorique, plus petits que l' α_0 de l'eau. Cette courbe est légèrement concave vers les abscisses, mais s'approche beaucoup plus que les deux autres de la ligne de l'eau (*voir tableau*).

Si avec les m trouvés pour $(\text{BaClO}^i)^2$, nous calculons le module de (ClO^i) après soustraction de $m(\text{Ba})$ que Schoenrock (1), prétend être égal à 2,04, nous obtenons :

p	$m(\text{Ba}(\text{ClO}^i)^2) - m(\text{Ba}) = 2 m(\text{ClO}^i)$		
15,26	3,78	2,04	1,74
28,735	3,58	2,04	1,54
59,16	3,96	2,04	1,92

Si nous divisons par 2 chacun des m trouvés, nous aurons pour $m(\text{ClO}^i)$:

$\frac{1}{2} (1,74)$	=	0,87
$\frac{1}{2} (1,54)$	=	0,77
$\frac{1}{2} (1,92)$	=	0,96

Moyenne : 0,87

Comme on le voit ce nombre est plus fort que les précédents. Nous ne pouvons attribuer cet écart qu'à la connaissance imprécise du module du baryum.

(1) SCHÖENROCK, loc. cit., page 808.

Réfractions

Elles ont toujours été déterminées avec la même précision, à 25°, à l'aide du réfractomètre de Pulfrich.

Indices de réfraction des solutions (n)

p	α	D	β	γ
15,26	1,34401	1,34575	1,34993	1,35324
28,735	1,35860	1,36056	1,36465	1,36808
59,16	1,40456	1,40652	1,41094	1,41447

Réfraction spécifique des solutions

p	α	D	β	γ
15,26	0,18767	0,18853	0,19058	0,19221
28,735	0,17173	0,17257	0,17433	0,17580
59,16	0,13730	0,13789	0,13920	0,14026

Réfraction spécifique de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (I)

p	α	D	β	γ
15,26	0,09253	0,09129	0,09214	0,09279
28,735	0,08971	0,08954	0,09006	0,09069
59,16	0,09070	0,09084	0,09150	0,09204

Réfraction moléculaire de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (II)

p	α	D	β	γ
15,26	31,12	30,70	30,99	31,21
28,735	30,17	30,11	30,29	30,50
59,16	30,50	30,55	30,77	30,95

Comme nous l'avons déjà rencontré plus haut, n_α et M_α sont plus grands que n_D et M_D pour les deux

premières solutions. Comparons les s et les f_D et considérons leurs variations pour les différentes concentrations :

Ecart $\left(\frac{a-b}{b}\right)$ des s	0,106	10,6 %
» des f_D	0,019	1,9 %

On voit que ces écarts sont plus faibles que pour les solutions de perchlorate de sodium et d'acide perchlorique. Mais ces résultats ne sont pas ceux qui correspondent aux solutions les plus éloignées l'une de l'autre comme concentration. Aussi ne pouvons-nous rien conclure de ces écarts.

ESSAIS DE RELATION entre α et n pour le perchlorate de baryum en solution aqueuse

Dans le cas du perchlorate de baryum, nous devons encore inverser nos expressions puisque $\alpha < \alpha_0$. Nous avons trouvé :

p	$-x$	B	B' (1)	$(-y)$
15,26	0,0192	0,6769	0,6847	0,1467
28,735	0,0466	0,6257	0,6439	0,1774
59,16	0,1361	0,4933	0,5412	0,2311
Ecart :	6,077	0,372	0,265	0,575
%	(607,7)	37,2	26,5	57,5

Tous ces résultats, plus ou moins variables, suivant la formule employée, montrent qu'aucune des fonctions ne représente la relation cherchée. Malgré cela c'est encore la relation B' qui nous donnerait les écarts les plus faibles.

$$(1) B' = \frac{\alpha_0}{\alpha} \cdot \frac{1}{n^2(n^2 - 1)}$$

CHAPITRE V

PERCHLORATE MERCUREUX

On s'étonnera peut-être de nous voir choisir pour l'étude des sels de mercure, le perchlorate mercurieux et le perchlorate mercurique. Mais comme nous l'avons fait remarquer au début, ces sels présentent des propriétés tout à fait exceptionnelles parmi les sels de mercure, à cause de leur grande solubilité, de leur ionisation et de leur faible hydrolyse. Leur choix est donc suffisamment justifié par ces propriétés.

Le perchlorate mercurieux est un corps solide, blanc, cristallisé, très déliquescent (1). L'échantillon que nous avons étudié provenait de chez Kahlbaum où il avait été préparé spécialement pour nos recherches. C'est un corps très soluble.

Pour nous assurer de sa pureté, nous en avons fait l'analyse.

(1) ABEGG. Handb. d. anorg. Chemie. Mercurio-perchlorat. Band II, Abteilung 2, p. 606, 1905.

§ 1^{er}. ANALYSE

Nous avons d'abord placé le produit sous une cloche en présence d'acide sulfurique concentré jusqu'à poids constant; nous avons ainsi un produit défini pouvant être soumis à l'analyse.

I. — Dosage du Mercure

Le mercure étant à l'état mercurieux, nous en avons profité pour le doser en le précipitant à l'état de *protochlorure* par addition d'une liqueur étendue de chlorure de sodium. Nous avons ainsi obtenu un abondant précipité de calomel qui, filtré sur filtre taré et séché quelques heures à l'étuve, nous a donné pour l'analyse des résultats satisfaisants. Pour obtenir un dépôt de chlorure mercurieux bien rassemblé, nous avons opéré de la manière suivante :

A environ 1 gramme de perchlorate mercurieux dissous dans 100 à 150 centimètres cubes d'eau distillée, nous avons ajouté goutte à goutte, en agitant continuellement, 10^{cc} d'une solution de chlorure de sodium pur à environ 40 grammes NaCl par litre ; puis nous avons laissé reposer le précipité environ trois heures. La filtration dans ces conditions nous a toujours donné un liquide clair. Nous avons recueilli Hg^2Cl_2 sur filtre taré et, après séchage et pesée, nous avons pu en déduire le % de mercure contenu dans le produit primitif.

Dans ces conditions voici les résultats que nous avons obtenus :

Nous avons dissous dans de l'eau distillée 11,2156 gr. de S^{ce} sèche de façon à avoir 208,868 gr. de solution.

Cette solution légèrement trouble a été filtrée et le dépôt, recueilli sur filtre taré et séché, a été reconnu représenter 0,082 % d'insoluble (rapporté à 100 de produit sec).

De la liqueur claire, nous avons prélevé deux essais qui nous ont donné respectivement les poids de mercure suivants :

	I ^{er} Essai	II ^e Essai	Moyenne
Poids de solution.	20,9473	20,9295	
Hg ² Cl ²	0,8111	0,8141	
Hg $\frac{0}{100}$	61,24	61,52	61,38
	$\frac{0}{100}$ sec soluble : 61,43		

II. — Dosage de ClO^1

Pour doser (ClO^1), il fallait nous débarrasser dans le produit primitif, du mercure, qui eut rendu la réduction dangereuse. Nous avons opéré comme pour le perchlorate d'argent en utilisant les eaux de lavage séparées du calomel et conservées avec soin.

Nous avons concentré par évaporation lente ces eaux de lavage et les avons amenées à un volume connu (200^{cc}). Sur ce volume, nous avons prélevé, d'abord deux essais de 20^{cc}, pour le dosage du chlore en excès (provenant de la liqueur de chlorure de sodium ajoutée pour précipiter le mercure) et ensuite nous avons prélevé 150^{cc} que nous avons évaporés à sec ; nous avons alors desséché le résidu d'évaporation pour y doser, après réduction à l'azotite, le chlore total. En ramenant à 200^{cc}, nous connaissons le chlore total (Cl en excès + Cl provenant de ClO^1) contenu dans l'essai primitif.

Cl en excès rapporté à 200^{cc} d'eaux de lavage :

I ^{er} Essai	II ^e Essai	Moyenne
0,2381	0,2396	0,2388

Cl total après réduction rapporté à 200^{cc} d'eaux de lavage :

0,3664 (du 2^e essai primitif).

De ces deux résultats, nous pouvons déduire le chlore correspondant à (ClO⁴) dans 200^{cc} :

Cl total . . .	0,3664
Cl excès . . .	<u>0,2388</u>
Cl de (ClO ⁴).	0,1276

D'où :

Poids de solution primitive soumis à l'analyse.	20,9295
Poids de chlore (Cl) correspondant à (ClO ⁴). .	0,1276
ClO ⁴ %	31,85
ClO ⁴ % sec soluble	31,87

Si nous comparons le rapport analytique trouvé au rapport analytique théorique, nous obtenons :

	Théorie	Analyse
$\frac{\text{ClO}^4}{\text{Hg}}$	$\frac{99,46}{200,00}$	$\frac{31,58}{61,38}$
soit	0,4973	0,5188

Il n'est pas extraordinaire que nous obtenions un quotient un peu plus fort que la théorie, car le % de chlore, qui, dans tous les dosages, est presque toujours trouvé en excès, à cause des traces de chlore qui existent dans la plupart des réactifs, se trouve, dans notre rapport, au numérateur.

L'analyse du perchlorate mercurieux, telle qu'elle vient d'être décrite, nous permet aussi de nous rendre compte de l'hydratation à laquelle le perchlorate de mercure était arrivé après son séjour sur l'acide sulfurique. Si nous calculons les % de mercure et de (ClO⁴)

des différents hydrates de ce perchlorate, nous trouvons :

	Hg %	ClO ⁴ %	H ² O %	Total
Hg ² (ClO ⁴) ₂ , H ² O. .	64,84	32,24	2,92	100
Hg ² (ClO ⁴) ₂ , 2 H ² O.	63,00	31,33	5,67	100
Hg ² (ClO ⁴) ₂ , 3 H ² O.	61,26	30,46	8,28	100
Analyse	{ 61,38	31,85	6,77 (par diff.)	100
	{ 61,43 (1)	31,87 (1)	6,70 (par diff.)	100

Ce rapprochement nous fait voir, que notre produit, d'après les % trouvés, devrait être placé, dans la série ci-dessus, entre l'hydrate à 2 molécules d'eau et celui à 3 molécules.

En discutant les erreurs probables, commises sur les deux déterminations de (ClO⁴) et de (Hg), nous voyons qu'il est possible, ainsi que nous l'avons dit plus haut, que ClO⁴ % soit un peu trop fort. Nous pouvons facilement admettre qu'il puisse se rapprocher de 31,33, c'est-à-dire du pourcentage théorique de ClO⁴ dans l'hydrate à deux molécules d'eau. Quant au % de mercure trouvé, il est difficile d'admettre qu'il soit trop faible de 1,7 %, différence qui le sépare du pourcentage du mercure dans ce même hydrate. Il est donc plus vraisemblable de supposer que notre substance sèche avait une hydratation mal définie, intermédiaire entre deux et trois molécules d'eau.

(1) % rapportés à la substance sèche, dont nous avons retranché l'insoluble.

§ II. ROTATION MAGNÉTIQUE ET RÉFRACTION

Nous avons préparé quatre solutions de perchlorate mercurieux, ayant des concentrations voisines de 13, 20, 27 et 45 %. L'analyse a été effectuée pour chacune d'elles en dosant le mercure par précipitation au moyen d'une liqueur de chlorure de sodium et, pour la première, en dosant aussi ClO^4 par la méthode à l'azotite de sodium décrite ci-dessus.

1° Solution 13 %

	I ^{er} Essai	II ^e Essai	Moyenne
Poids de solution . .	11,3094	11,3302	
Hg^2Cl^2	1,1486	1,1520	
Hg %	8,6252	8,6348	
$\text{Hg}^2(\text{ClO}^4)^2 \text{ } ^0/_{10}$	12,91	12,93	12,92
AgCl (correspondant à ClO^4)	0,7377	0,7382	
ClO^4 %	4,524	4,519	
$\text{Hg}^2(\text{ClO}^4)^2$ %	13,62	13,61	13,62

Ce qui donne, en faisant la moyenne et en donnant une valeur double au dosage (moyenne) du mercure, qui présente moins de causes d'erreurs :

$$\text{Hg}^2(\text{ClO}^4)^2 \text{ } \% = \frac{2 \cdot 12,92 + 13,62}{3} = 13,152.$$

2° Solution 20 %

Pour cette solution et les deux suivantes, nous nous sommes contenté de doser le Hg et, du pourcentage

trouvé, de déduire le $(\text{Hg}^2\text{ClO}^4)^2$ % contenu dans la solution :

	I ^{er} Essai	II ^e Essai	Moyenne
Poids de solution . .	6,1063	6,1191	
Poids de Hg^2Cl^2 . . .	0,9603	0,9631	
$\text{Hg}^2(\text{ClO}^4)^2$ %	19,997	20,013	20,005

3° Solution 27 %

	I ^{er} Essai	II ^e Essai	Moyenne
Poids de solution . .	2,5669	2,5833	
Poids de Hg^2Cl^2 . . .	0,5419	0,5439	
$\text{Hg}^2(\text{ClO}^4)^2$ %	26,844	26,773	26,806

4° Solution 45 %

Poids de solution . .	3,2313	3,2385	
Poids de Hg^2Cl^2 . . .	1,1463	1,1435	
$\text{Hg}^2(\text{ClO}^4)^2$ %	45,11	44,90	45,00

Densités

Les densités (d_4^{25}), les normalités et volumes moléculaires sont contenus dans le tableau suivant :

p $(\text{Hg}^2(\text{ClO}^4)^2)$	d_4^{25}	N _(équivalent)	V _(équivalent)
13,152	1,1214	0,4925	47,23
20,005	1,2040	0,8043	42,26
26,806	1,2973	1,1613	41,05
45,00	1,6252	2,4422	42,40

Rotations magnétiques

p	α	s	$m(\text{Hg}^2(\text{ClO}^4)^2)$
13,152	5° 273	0,7275	24,19
20,005	5° 560	0,7344	24,42
26,806	5° 841	0,7205	23,95
45,006	6° 910	0,7189	23,90
Moyennes :			<u>0,7228</u> <u>24,12</u>

La représentation graphique obtenue en employant toujours les p en abscisses et les angles (α) en ordonnées nous a donné une courbe très inclinée, légèrement convexe vers les abscisses (tableau). Nous verrons au chapitre suivant les calculs relatifs au module de rotation magnétique.

Réfractions

Nous avons obtenu les résultats consignés dans les quatre tableaux ci-dessous :

Indices de réfraction des solutions (n)

p	α	D	β	γ
13,152		1,34475		
20,005	1,35032	1,35282	1,35767	1,36197
26,806	1,35986	1,36219	1,36743	1,37190
45,000	1,39111	1,39382	1,40026	1,40628

Réfraction spécifique des solutions

p	α	D	β	γ
13,152		0,18929		
20,005	0,17886	0,18001	0,18224	0,18420
26,806	0,17006	0,17105	0,17326	0,17515
45,000	0,14623	0,14713	0,14925	0,15123

Réfraction spécifique du perchlorate
mercureux ($\mathcal{N}$)

p	α	D	β	γ
13,152		0,07907		
20,005	0,07428	0,07614	0,07749	0,08048
26,806	0,07460	0,07540	0,07755	0,07996
45,000	0,07440	0,07509	0,07707	0,07930

Réfraction moléculaire de $\text{Hg}^2(\text{ClO}^1)^2$ ($\mathcal{M}$)

p	α	D	β	γ
13,152		47,36		
20,005	44,49	45,60	46,81	48,20
26,806	45,68	45,15	46,45	47,89
45,000	44,56	44,97	46,16	47,50

Si nous comparons les variations des s et des $\mathcal{N}_D$ nous trouvons :

Ecart maximum pour s	0,022	2,2 %
Ecart pour $\mathcal{N}_D$	0,061	6,1 %

Les s et les $\mathcal{N}$ varient de la même façon et diminuent les uns et les autres avec la concentration.

§ III. IONISATION

Nous avons déterminé l'abaissement cryoscopique des solutions de perchlorate mercureux, afin d'en déduire si possible la formule du sel. On sait en effet la relation étroite qui existe entre l'ionisation et la constitution des molécules, c'est pourquoi la connaissance de la première nous mettra en évidence la seconde.

Nous avons obtenu les nombres suivants :

p	P	Δ	$M = \text{Hg}^2(\text{ClO}^1)^2$		$M = \text{HgClO}^1$	
			i	γ	i	γ
13,15	15,14	1° 259	2,66	0,83	1,33	0,33
20,00	25,00	2° 174	2,78	0,89	1,39	0,49

Dans ce tableau, les lettres p , P , Δ ... ont le même sens que plus haut (voir ionisation du perchlorate de sodium, p. 70).

De ces données, comme nous venons de le dire, nous pouvons déduire la constitution du perchlorate mercurieux, et savoir si nous avons affaire à une molécule simple ou à une molécule double.

1° Admettons provisoirement la formule HgClO^1 ,
 $\text{Hg} - \text{ClO}^1 = 299,453$.

Dans ce cas on peut admettre :

$$\gamma \text{ maximum} = 1 \quad i = 2$$

$$\gamma \text{ minimum} = 0,5 \quad i = 1,5$$

Calculons quel serait le poids moléculaire compris dans ces limites.

$$M = \frac{18,7 \cdot P \cdot i}{\Delta} \text{ (loi de l'abaissement cryoscopique)}$$

Solution $p = 13,15$ $M = 224,93 \cdot i$ (D'après les nombres ci-dessus).

$$i = 2 \quad M' = 449,86$$

$$i = 1,5 \quad M'' = 337,395$$

Solution $p = 20,00$ $M = 215,11 \cdot i$

$$i = 2 \quad M_1 = 430,22$$

$$i = 1,5 \quad M_2 = 322,57$$

Dans l'un et l'autre essai, on voit que $\text{HgClO}^1 = 299,153$ serait en dessous de ces M limites.

2° Admettons maintenant la formule $\text{Hg}^2(\text{ClO}^1)^2$:



Nous allons aisément vérifier que la molécule double est juste comprise dans les limites trouvées.

Dans le cas du perchlorate mercurieux, on peut admettre :

$$\gamma \text{ maximum} = 1 \quad i = 3$$

$$\gamma \text{ minimum} = 0,5 \quad i = 2$$

Calculons encore quel serait le poids moléculaire.

$$M = \frac{18,7 \cdot P \cdot i}{\Delta}$$

$$\text{Solution } p = 13,5 \quad M = 224,93 \cdot i$$

$$i = 3 \quad M' = 674,79$$

$$i = 2 \quad M'' = 449,86$$

$$\text{Solution } p = 20,00 \quad M = 215,11 \cdot i$$

$$i = 3 \quad M_1 = 645,33$$

$$i = 2 \quad M_2 = 430,22$$

Or $\text{Hg}^2(\text{ClO}^4)^2 = 598,906$ est juste compris dans ces limites. Donc la formule $\text{Hg}^2(\text{ClO}^4)^2$ est la plus vraisemblable. Telle est aussi la formule de l'azotate mercurieux $[\text{Hg}^2(\text{NO}^3)^2]$ (1).

Le tableau suivant résume les variations obtenues pour γ en employant $M = \text{Hg}^2(\text{ClO}^4)^2$.

p	P	Δ	i	γ
13,152	15,14	1° 259	2,66	0,83
20,00	25,00	2° 17	2,78	0,88
26,81	36,62	3° 24	(2,83)	(0,92)
45,00	81,82	8° 40	(3,29)	(1,14)

(1) OGG. Über das Chemische Gleichgewicht zwischen Amalgamen und Lösungen, Zt. f. Ph. Ch. 1898, t. 27, p. 298.

ABEGG. Mercuronitrat Band II. Abteilung 2. 1905, p. 609.

Nous avons mis entre parenthèses les i et les γ obtenus pour un abaissement plus grand que 2° . En effet la loi n'est applicable que pour des abaissements au plus égaux à deux degrés. Ces nombres de (0,92) et (1,14) obtenus pour γ sont dus à la perturbation produite par l'hydrolyse, car elle existe, puisque nos sels ont une réaction acide. Mais les solutions concentrées devraient être moins perturbées. Dans tous les cas, ce phénomène est très complexe et nous ne donnons les i et les γ qu'à titre de simple indication.

Nous avons dressé la courbe représentative des abaissements, en prenant pour abscisses les concentrations (P) et pour ordonnées les abaissements (Δ).

Nous avons obtenu une droite, partant des ordonnées (Δ), légèrement oblique par rapport à elles, et tendant à se rapprocher des abscisses.

§ IV. ESSAI DE RELATION entre l'angle de rotation α et l'indice de réfraction n

Les expressions en x , B et y , nous ont donné les résultats suivants :

p	x	B	y
13,152	0,2735	0,7419	2,2252
20,005	0,4434	0,7526	2,2510
26,806	0,5994	0,7581	2,1752
45,000	1,0640	0,7775	2,0908
Ecart %	2,89	0,048	0,077
Ecart %	(289)	4,8	7,7

C'est donc encore la formule de Becquerel qui donne la meilleure concordance.

§ V. RECHERCHES SUR LA SOLUBILITÉ du perchlorate mercureux

Nous avons essayé de déterminer la solubilité du perchlorate mercureux en agitant le produit solide finement pulvérisé, avec une certaine quantité d'eau distillée, au sein du thermostat réglé à 25°.

Nous avons fait plusieurs séries d'expériences différant entre elles par le temps qu'avait duré l'agitation. Les prélèvements étaient faits par siphonage (toujours dans le thermostat) de la solution claire après un repos de quelques minutes.

Puis, les essais prélevés étaient pesés au 1/10^e de milligramme, dilués à un volume connu sur une portion duquel nous faisons les prélèvements relatifs au dosage du mercure par précipitation à l'état de protochlorure ; nous pesions celui-ci sur filtre taré.

Nous avons trouvé en perchlorate mercureux % de solution :

	I	II	Moyenne
après 8 heures d'agitation	65,95	66,17	66,06
12	67,01	67,48	67,25
24 (1 ^{re} expérience)	72,71	72,91	72,82
24 (2 ^e expérience)	74,89	75,12	75,00

Dans cette dernière expérience nous avons pris la densité de la solution et nous avons trouvé :

$$d = 2,757$$

Le temps nous a manqué pour continuer les expériences plus longuement ; aussi, ces chiffres ne doivent-ils pas être considérés comme définitifs. Ils nous permettent seulement de dire qu'à 25° la solubilité du

perchlorate mercureux est au moins de 75 gr. pour 100 grammes de solution ; ou bien 300 gr. pour 100 grammes d'eau ($\leq P_{25}$).

Nous avons aussi une remarque à faire au sujet de l'aspect que prenait la phase solide au cours de ces expériences ; elle devenait tout à fait pulvérulente et difficilement soluble. Nous n'avons pas eu le temps d'en déterminer la nature exacte.

Quant à la quantité d'eau existant dans cette solution elle est très faible. Si nous calculons le nombre de molécules par la relation :

$$\frac{p}{100-p} = \frac{\text{Hg}^2(\text{ClO}^4)^2}{18 \cdot x}$$

nous trouvons $x = 11,08$.

Ces deux résultats montrent combien grande est la solubilité du perchlorate mercureux.

CHAPITRE VI

PERCHLORATE MERCURIQUE

Le perchlorate mercurique, comme le sel mercurieux, est un corps solide, blanc, cristallisé, très soluble dans l'eau. Il est très déliquescent.

§ 1^{er}. ANALYSE

I. — Dosage du mercure

Nous avons dosé le mercure au maximum à l'état de (HgO) par précipitation de la solution du perchlorate au moyen d'une liqueur étendue de soude caustique.

Nous avons employé, pour environ 0,9 gramme de $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, 10 centimètres cubes d'une solution de soude caustique à 28 gr. NaOH environ par litre. De plus, afin d'éviter la dissolution de l'oxyde de mercure dans l'alcali caustique, nous nous sommes arrangé de façon à nous trouver, après la précipitation, en solution moins que décime par rapport à la soude, c'est-à-dire que nous avons précipité l'essai dans un volume d'eau suffi-

samment grand (150 centimètres cubes environ) de façon à éviter la dissolution du précipité. Nous avons effectué la précipitation à froid, en agitant continuellement ; puis nous avons laissé reposer le précipité environ trois heures, en agitant de temps à autre quelques minutes, pour favoriser l'agglomération des grains. Nous avons ensuite filtré sur filtre taré et séché à l'étuve à 100° pendant deux à trois heures.

EXPÉRIENCE

Avant l'analyse, la substance a été placée sous une cloche, en présence d'acide sulfurique concentré, jusqu'à poids constant. Nous avons alors préparé avec le produit sec pesé au 1/10^e de milligramme la solution aqueuse suivante :

Poids initial de substance sèche.	9,6725 gr.
Poids de solution	206,916 gr.

La solution étant chargée d'une certaine quantité d'insoluble, provenant sans doute de l'hydrolyse d'une partie du sel, nous avons dosé cet insoluble par filtration sur filtre taré et séché à l'étuve et nous l'avons trouvé égal à 0,264 % (1).

Nous avons continué l'analyse d'une manière analogue à celle que nous avons employée pour le sel mercurieux.

	I ^{er} Essai	II ^e Essai	Moyenne
Poids de solution.	20,7366	20,7421	
HgO	0,4598	0,4603	
Hg %	43,93	43,96	43,95

(1) Cet insoluble est environ trois fois plus important que dans la dissolution du sel mercurieux. Voir plus haut.

II. — Dosage de ClO^4

ClO^4 a été dosé, comme d'habitude pour les autres perchlorates, à l'état de chlorure, obtenu par réduction à l'azotite de sodium. Le dosage a pu porter sur toute la liqueur séparée de l'oxyde de mercure, car il n'y avait pas lieu de faire ici le dosage du chlore en excès ; nous n'en avons pas introduit au cours des opérations et nous avons vérifié les réactifs comme exempts de chlore.

EXPÉRIENCE

Elle porte sur la totalité des eaux de lavage séparées de chacun des essais précédents.

	I ^{er} Essai	II ^e Essai	Moyenne
Poids de solution.	(voir ci-dessus)		
Poids de AgCl . . .	0,5985	0,6046	
ClO^4 %	42,82	43,25	43,04

Si nous calculons le rapport analytique théorique qui correspond au perchlorate mercurique et que nous le comparions au rapport trouvé par l'analyse, nous obtenons :

	Théorie	Expérience	
$\frac{2 (\text{ClO}^4)}{\text{Hg}}$	$\frac{198,906}{200,000}$	$\frac{42,82}{43,93}$	$\frac{43,25}{43,96}$
	0,9945	0,9750	0,9839
	(Moyenne) 0,9795		

Nous voyons par là que la moyenne des analyses est assez près du rapport théorique. Le sel peut donc être considéré comme suffisamment pur pour servir tel quel à nos mesures de rotation magnétique et de réfraction.

Nous pouvons encore ici, comme pour le perchlorate mercurieux, essayer de voir le degré d'hydratation où

était arrivé le produit sec avant que nous le soumettions à l'analyse. Nous avons rapporté pour cette comparaison les pourcentages de (Hg) et de (ClO^4) trouvés par l'analyse au poids de substance primitive ayant servi à faire la dissolution ($9^{\text{e}},6725$) diminuée du poids d'insoluble correspondant (0,264 % total ; 0,0255 pour l'essai). En faisant le calcul avec ces nouvelles bases nous trouvons, comme moyennes des 2 essais :

Hg % <i>sec soluble</i>	ClO^4 % <i>sec soluble</i>
44,05	43,25

Si nous comparons ces pourcentages aux pourcentages correspondants des différents hydrates réunis dans le tableau ci-dessous :

	Hg %	ClO^4 %	H^2O %	Total
$\text{Hg}(\text{ClO}^4)_2, 1 \text{ H}^2\text{O}$.	47,97	47,71	4,32	100,00
$\text{Hg}(\text{ClO}^4)_2, 2 \text{ H}^2\text{O}$.	45,98	45,74	8,28	100,00
$\text{Hg}(\text{ClO}^4)_2, 3 \text{ H}^2\text{O}$.	44,16	43,91	11,93	100,00
$\text{Hg}(\text{ClO}^4)_2, 4 \text{ H}^2\text{O}$.	42,47	42,23	15,30	100,00
<i>Analyse (moyenne)</i>	44,05	43,15	12,80 (diff.)	100,00

Nous voyons que notre substance sèche et débarrassée de son insoluble rentre, dans cette série, entre l'hydrate à 3 molécules d'eau et l'hydrate à 4 molécules, sa teneur en eau, obtenue par différence, étant intermédiaire entre 11,93 correspondant au trihydrate et 15,30 correspondant à l'hydrate à 4 molécules, mais étant beaucoup plus voisine du trihydrate.

Nous pouvons de plus remarquer combien cette eau est solidement fixée au sel puisque l'action déshydratante prolongée de l'acide sulfurique n'a pas réussi à l'enlever de notre substance.

§ II. ROTATION MAGNÉTIQUE

et réfraction du perchlorate mercurique

Pour l'étude de ce sel nous avons préparé quatre solutions, de concentrations voisines de 13, 22, 23 et 43 %.

Le titre des différentes solutions a été déterminé par dosage du mercure à l'état de HgO, en le précipitant de ses solutions à l'aide d'une liqueur de soude caustique, et pesant sur filtre taré le HgO recueilli.

1° Solution 13 %

	Ier Essai	IIe Essai	
Poids de solution.	11,2642	11,2688	
Poids de HgO. . .	0,8075	0,8101	
Hg(ClO ⁴) ² % . . .	13,24	13,28	Moy. : 13,26

2° Solution 22 %

	Ier Essai	IIe Essai	
Poids de solution.	6,1700	6,1798	
Poids de HgO. . .	0,7461	0,7459	
Hg(ClO ⁴) ² % . . .	22,33	22,29	Moy. : 22,31

3° Solution 23 %

	Ier Essai	IIe Essai	
Poids de solution.	6,2043	6,2176	
Poids de HgO. . .	0,7730	0,7750	
Hg(ClO ⁴) ² % . . .	23,01	23,02	Moy. : 23,02

4° Solution 43 %

Poids de solution .	3,1000
Poids de HgO . . .	0,7350
Hg(ClO ⁴) ² %	43,79

Densités

Voici les densités à quatre décimales (d_4^{25}), les normalités équivalentes et le volume équivalent de ces solutions :

p	d_4^{25}	N (équivalent)	V équivalent
13,26	1,1183	0,7434	36,54
22,31	1,2187	1,3632	37,03
23,02	1,2278	1,4168	36,71
43,79	1,5703	3,4473	33,28

Rotations magnétiques

Les rotations magnétiques sont les suivantes :

p	α	s	m [Hg(ClO ⁴) ²]
13,26	4° 934	0,2809	6,219
22,31	5° 003	0,2908	6,440
23,02	4° 985	0,2722	6,026
43,79	5° 285	0,2954	6,541
Moyennes : 0,2848			6,307

La représentation graphique de la courbe des α , en prenant pour abscisses les % de perchlorate mercurique et pour ordonnées les angles obtenus, nous donne une courbe plus inclinée sur l'axe des abscisses que le perchlorate mercurieux et à peine convexe vers les abscisses (presque une ligne droite). (Tableau).

Nous verrons plus loin les calculs relatifs au module de rotation magnétique.

RÉFRACTIONS

Indices de réfraction des solutions (*n*)

<i>p</i>	α	D	β	γ
13,26		1,34382		
22,31	1,35119	1,35316	1,35747	1,36085
23,02	1,35208	1,35398	1,35843	1,36196
43,79	1,38262	1,38482	1,38953	1,39341

Réfraction spécifique des solutions

<i>p</i>	α	D	β	γ
13,26		0,18934		
22,31	0,17710	0,17800	0,17995	0,18148
23,02	0,17618	0,17704	0,17904	0,18062
43,79	0,14842	0,14918	0,15080	0,15213

Réfraction spécifique du perchlorate mercurique (*N*)

<i>p</i>	α	D	β	γ
13,26		0,08048		
22,31	0,07996	0,08020	0,08135	0,08211
23,02	0,07969	0,08005	0,08116	0,08199
43,79	0,07577	0,07615	0,07696	0,07797

Réfraction moléculaire de $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ (*M*)

<i>p</i>	α	D	β	γ
13,26		32,10		
22,31	31,90	31,99	32,45	32,76
23,02	31,79	31,93	32,38	32,71
43,79	30,22	30,38	30,70	31,10

Ici, les solutions diluées donnent normalement des $\mathcal{N}_\alpha$ et $\mathcal{M}_\alpha$ plus petits que $\mathcal{N}_D$ et $\mathcal{M}_D$. Si nous comparons les variations de s et de $\mathcal{N}_D$ entre les différentes solutions de perchlorate mercurique étudiées, nous trouvons que :

$$\text{Ecart extrême } s \quad \frac{0,2954 - 0,2722}{0,2722} = 0,0853 \quad 8,53 \%$$

$$\text{Ecart extrême } \mathcal{N}_D \quad \frac{0,0804 - 0,07615}{0,07615} = 0,057 \quad 5,7 \%$$

Ceci nous montre que les expériences sont un peu moins serrées pour les s que dans le cas du perchlorate mercurieux (écart % $s = 2,2$), mais elles le sont un peu plus pour les $\mathcal{N}_D$ (écart % perchlorate mercurieux $\mathcal{N}_D = 6,1$).

§ III. ESSAIS DE RELATION entre α et n

Le calcul des formules utilisées pour les autres corps nous a donné les résultats suivants pour

$$\frac{\alpha}{\alpha_0} = n^x; \text{ B} = \frac{\alpha}{\alpha_0} \cdot \frac{1}{n^2(n^2 - 1)}; y \text{ dans } \frac{\alpha}{\alpha_0} = \left(\frac{n - 1}{n_0 - 1} \right)^y$$

p	x	B	y
13,26	0,04924	0,697	0,4320
22,31	0,09402	0,676	0,4746
23,02	0,08198	0,671	0,3974
43,79	0,26160	0,618	0,5842
Ecart :	4,313	0,128	0,352
%	(431,3)	12,8	35,2

On voit qu'ici encore c'est la formule B qui donne la meilleure concordance.

Appendice : Ionisation du perchlorate mercurique

Les déterminations du point de congélation des solutions nous ont permis de calculer les i et γ suivants :

p	P	Δ	i	γ
13,26	15,29	2° 130	2,97	0,99
22,31	28,72	4° 570	(3,39)	(1,20)
23,02	29,90	4° 850	(3,46)	(1,23)
43,79	77,90	21° 50	(5,90)	(2,44)

Comme nous l'avons dit plus haut, nous n'indiquons les chiffres i et γ qu'à titre purement documentaire, puisque la loi simple de cryoscopie n'est applicable que pour des abaissements inférieurs à deux degrés. Les nombres anormaux que nous trouvons pour les solutions concentrées sont dus sans doute à l'hydrolyse, que nous savons exister dans la solution de perchlorate mercurique. Elle a en effet une réaction acide, comme la solution du sel mercurieux.

§ IV. COMPARAISONS

entre les perchlorates mercurieux et mercurique

1° Calcul du module du mercure

Nous avons trouvé pour le perchlorate mercurieux :

$$m = 24,12 \text{ (moyenne)}$$

et pour le perchlorate mercurique :

$$m = 6,31 \text{ (moyenne)}$$

Remarquons tout de suite que la rotation moléculaire est environ quatre fois plus grande pour le sel mercurieux que pour le sel mercurique.

Si nous adoptons 0,52 pour valeur de $m(\text{ClO}^i)$ (1) et si nous retranchons $2 \times 0,52 = 1,04$ de chacun des m trouvés, nous obtiendrons la valeur de la rotation atomique du mercure.

1° Mercure au minimum

$$\begin{array}{rcl} m \text{ Hg}^2(\text{ClO}^i)^2 & - & 2 \cdot m(\text{ClO}^i) = 2 m \text{ Hg}_{\min.} \\ 24,12 & - & 1,04 = 23,08 \end{array}$$

D'où :

$$m(\text{Hg}_{\min.}) = \frac{23,08}{2} = 11,54.$$

2° Mercure au maximum

$$\begin{array}{rcl} m \text{ Hg}(\text{ClO}^i)^2 & - & 2 m(\text{ClO}^i) = m \text{ Hg}_{\max.} \\ 6,31 & - & 1,04 = 5,27 \end{array}$$

D'où :

$$m(\text{Hg}_{\max.}) = 5,27$$

c'est-à-dire que les rotations atomiques du mercure sont :

$$\text{Hg}_{\min.} = 11,54$$

$$\text{Hg}_{\max.} = 5,27$$

Si nous comparons ces valeurs, à la valeur attribuée au mercure par Schœnrock ($\text{Hg} = 8,12$), nous voyons que la moyenne de nos nombres est sensiblement égale au nombre donné par lui.

En effet :

$$\frac{\text{Hg}_{\min.} + \text{Hg}_{\max.}}{2} = \frac{11,54 + 5,27}{2} = 8,11.$$

Mais il ne nous semble pas correct de faire cette moyenne, puisque les valeurs trouvées pour ($\text{Hg}_{\min.}$) et

(1) Voir p. 84.

($Hg_{\max.}$) montrent que le mercure au minimum a une rotation atomique égale à plus du double de celle du mercure au maximum.

Il y a une différence de 1 unité entre $Hg_{\min.}$ et $2 Hg_{\max.}$ en effet :

$$\begin{array}{r} Hg_{\min.} = 11,54 \\ 2 Hg_{\max.} = 10,54 \\ \hline 1,00 \end{array}$$

Si on fait la différence brutale entre $Hg_{\min.}$ et $Hg_{\max.}$ on trouve :

$$\begin{array}{r} Hg_{\min.} \quad 11,54 \\ Hg_{\max.} \quad 5,27 \\ \hline \text{Diff.} \quad 6,27 \end{array}$$

A quoi attribuer cette différence ? Une étude plus complète des sels mercurieux et mercuriques portant sur d'autres sels suffisamment solubles, autres que les perchlorates, permettra seule de solutionner la question et de voir si ce fait se présente pour tous les sels mercurieux et mercuriques.

2° Comparaison entre les rotations spécifiques des sels mercurieux et mercuriques et les réfractions spécifiques des mêmes sels.

Si nous faisons la moyenne des s et des $\mathcal{N}_D$ dans le cas des perchlorates mercurieux et mercurique, nous trouvons :

$$\begin{array}{rcl} s_{\text{(mercurieux)}} & = & 0,7228 \quad (a) \\ s_{\text{(mercurique)}} & = & 0,2848 \quad (b) \end{array}$$

Donnant un écart $\left(\frac{a-b}{b}\right)$ de 1,538 (153,8 %).

Si nous comparons les $\mathcal{N}_D$ nous trouvons :

$$\mathcal{N}_{D(\text{mercureux})} : 0,07658 \quad (a)$$

$$\mathcal{N}_{D(\text{mercurique})} : 0,07922 \quad (b)$$

Ce qui donne un écart $\left(\frac{a-b}{b}\right)$ de 0,034 (3,4) %

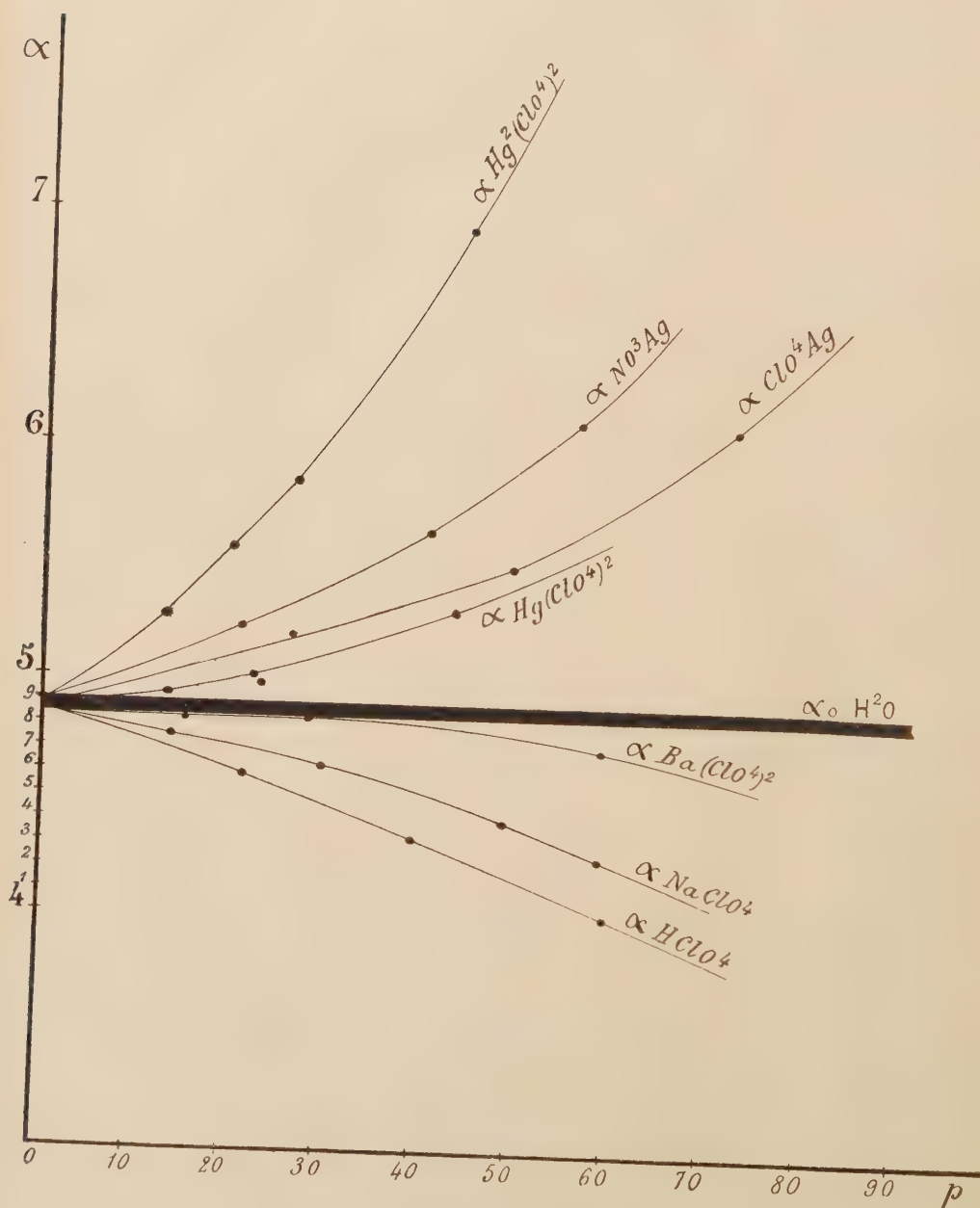
D'après ces comparaisons, nous voyons qu'il y a presque *identité entre les perchlorates mercureux et mercurique en ce qui concerne la réfraction* (la différence de 3,4 % sur les réfractions spécifiques pouvant être considérée comme assez faible) *mais écart énorme (153,8 %) entre leurs rotations magnétiques.*

Ceci nous montre une fois de plus qu'il n'y a pas parallélisme entre la réfraction et la rotation magnétique et que ces deux phénomènes, correspondent à des propriétés toutes différentes de la matière.

Nous aurons d'ailleurs à montrer dans la suite d'autres exemples de ce non-parallélisme.

TABLEAU

RÉSUMANT LES VARIATIONS DE L'ANGLE DE ROTATION (α)
EN FONCTION DE LA CONCENTRATION (p)



CONCLUSION DE LA I^{re} PARTIE

Nous pouvons résumer ainsi les résultats des expériences consignées dans cette première partie :

Au point de vue des *angles de rotation*, comme le montre le tableau ci-contre, nous avons étudié *deux séries de corps*, les uns ayant un angle de rotation *supérieur à l'angle de l'eau*, les autres, *inférieur*.

Les angles supérieurs à l'angle de l'eau sont ceux de l'azotate d'argent, du perchlorate d'argent et des perchlorates mercureux et mercurique.

Les angles inférieurs à l'angle de l'eau sont ceux de l'acide perchlorique et des perchlorates de sodium et de baryum.

Au point de vue des *rotations spécifiques* les s des NaClO_4 , $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, HClO_4 , sont plus petits que les s des AgClO_4 , $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, ce qui est logique puisque s est une fonction de α . Pour les premiers (Na, Ba), ils sont compris entre 0,202 et 0,251, pour les seconds entre 0,285 et 0,723, le maximum étant atteint par le perchlorate mercureux ; sa rotation spécifique est nettement supérieure à la rotation spécifique de tous les autres.

Quant aux *réfractions spécifiques*, elles sont, pour les corps à grande rotation magnétique que nous avons étudiés (à rotation plus grande que celle de l'eau), sauf pour l'azotate d'argent ($\angle \mathcal{R}_D = 0,0937_{\text{moy.}}$), inférieures (0,086 à 0,079) aux réfractions de l'acide perchlorique et des perchlorates de sodium et de baryum (0,126 à 0,090), c'est-à-dire qu'elles *varient en sens inverse des rotations spécifiques*.

En ce qui concerne les *formules de relation entre α et n* , le calcul des trois formules en x , B et y nous a donné des écarts très variables.

Dans tous les cas, c'est la formule en x qui donne le moins bon résultat, l'écart extrême moyen (moyenne des écarts relatifs extrêmes des différents corps étudiés jusqu'ici) étant de 3,615, soit 361,5 %.

Pour la formule en y , il est de 0,571, (57,1 %).

Mais pour la *formule en B* , il est seulement de 0,264, (26,4 %). C'est donc cette formule qui, *vraisemblablement, serait le plus près de la vérité*, et exprimerait le mieux la relation que nous avons cherchée entre l'angle de rotation et l'indice de réfraction pour toutes ces substances.

L'écart relatif extrême minimum que nous ayons obtenu par ces calculs a été de 0,011 avec le nitrate d'argent, en employant la formule en y ; α et n étaient pourtant, dans ce cas, des nombres assez grands. Mais cette coïncidence imprévue des résultats de calculs est malheureusement un fait isolé, que jusqu'à présent nous ne pouvons pas interpréter.

Cette étude nous a permis enfin de tirer de nos différentes expériences *le module de rotation magnétique de*

ClO^4 . Comme nous l'avons dit, nous avons trouvé pour (ClO^4)

Dans HClO^4	0,42
NaClO^4	0,64
AgClO^4	<u>0,50</u>
Ce qui nous donne comme moyenne :	0,52

Nous avons également déterminé la rotation atomique de l'argent dans l'azotate d'argent et nous avons trouvé :

$$m(\text{Ag}) = 3,70$$

En ce qui concerne les mesures de $\text{Ba}(\text{ClO}^4)^2$, nous ne pouvons les utiliser dans la moyenne ci-dessus pour (ClO^4) , le nombre $m(\text{ClO}^4)$ tiré de la rotation moléculaire du perchlorate de baryum ($= 0,87$) étant trop éloigné des autres rotations trouvées.

Cet écart est dû, sans doute, comme nous le faisons remarquer plus haut, au peu d'expériences qui aient été réalisées sur les sels de baryum. Le module indiqué par Schœnrock ($m(\text{Ba}) = 2,04$) est probablement trop faible (1); une nouvelle étude des sels de Baryum s'impose donc pour fixer la valeur de son module.

Enfin nous avons déterminé le module du mercure au minimum et du mercure au maximum, et nous avons trouvé :

$$\begin{aligned} \text{Hg}_{(\text{min.})} &= 11,54 \\ \text{Hg}_{(\text{max.})} &= 5,27 \end{aligned}$$

valeurs qui méritent aussi d'être confirmées par de nouvelles expériences, telles que l'étude des nitrates mercureux et mercurique.

(1) Pour que la valeur de baryum soit d'accord avec nos nombres, il faudrait que le baryum fût compris entre 2,6 et 2,8.

DEUXIÈME PARTIE

Etude de quelques Corps organiques à triple liaison

GÉNÉRALITÉS

La deuxième partie de notre travail a pour objet, comme nous l'avons dit plus haut, l'étude de corps organiques à fonction acétylénique.

Dans cette seconde partie, nous nous sommes proposé :

I. — L'établissement des constantes de rotation magnétique et de réfraction de chacune des substances à fonction acétylénique étudiées et la recherche de la relation qui pourrait exister entre ces deux grandeurs.

II. — Nous avons tiré quelques conclusions des faits caractéristiques remarqués, en comparant entre elles des molécules similaires, suivant que les radicaux substituants appartenaient à la série grasse ou à la série aromatique, le reste de la molécule étant le même.

III. — Enfin et surtout nous avons cherché à déterminer la valeur de la rotation magnétique due à la triple liaison, suivant que les molécules, dans lesquelles elle est placée, appartiennent à la série grasse ou à la série aromatique.

Les corps à triple liaison que nous avons pu examiner ont été gracieusement mis à notre disposition par M. le professeur Ch. Moureu, de l'Ecole supérieure de pharmacie de Paris.

Cette étude n'aurait pu être entreprise de longtemps encore, si M. Moureu, qui s'est spécialement attaché à la préparation de ces corps et à l'étude de leurs propriétés, n'avait pas eu l'amabilité de nous confier les seuls échantillons qui existent de ces produits.

Qu'il nous soit permis, avant de décrire nos expériences, de le remercier, d'une façon très spéciale, de l'occasion qu'il nous a donnée de faire ce travail, particulièrement intéressant à cause de son originalité et de la rareté des produits sur lesquels il porte.

DIVISIONS DE LA II^e PARTIE

Les produits, dont nous allons parler, appartiennent à plusieurs classes, suivant la fonction qu'ils renferment. Nous avons pu étudier des cétones acétyléniques, des acides et des éthers acétyléniques, des amides et un acétal (Diacétal). Nous diviserons cette deuxième partie en six chapitres :

Dans le I^{er} chapitre, nous étudierons les cétones acétyléniques, substituées par des radicaux aliphatiques et aromatiques ; puis nous comparerons entre eux les résultats obtenus.

Dans le II^e chapitre, nous étudierons les acides phényl et héxylpropioliques ; et nous comparerons les résultats.

Dans le III^e chapitre, les éthers phényl, amyl et héxylpropioliques.

Dans le IV^e chapitre, les amides amyl, héryl et phényl propioliques.

Dans le V^e chapitre, le diacétal.

Dans le VI^e chapitre, nous comparerons les substances étudiées dans les chapitres précédents avec quelques substances similaires étudiées par Perkin. Nous serons alors à même de déterminer la valeur de la rotation due à la triple liaison.

CHAPITRE PREMIER

CÉTONES ACÉTYLÉNIQUES

Nous avons pu étudier 6 cétones acétyléniques de la forme :



Le radical R étant soit aliphatique, soit aromatique.

§ I^{er}. — CÉTONES ACÉTYLÉNIQUES dans lesquelles le groupement R est aliphatique

Tous ces corps ont été préparés récemment dans un grand état de pureté au laboratoire de M. Moureu. Les points d'ébullition dans le vide, presque fixes, que nous indiquerons plus loin à côté des constantes physiques, montrent nettement que l'on a affaire à des corps parfaitement purs.

Nous avons étudié les corps suivants :

Noms	Formules	Poids mol.
Acétylphénylacétylène . .	$C^6H^5-C \equiv C-CO-CH^3$	144,06
Propionylphénylacétylène.	$C^6H^5-C \equiv C-CO-CH^2-CH^3$	158,08
Butyrylphénylacétylène . .	$C^6H^5-C \equiv C-CO-(CH^2)^2-CH^3$	172,00
Isovalérylphénylacétylène.	$C^6H^5-C \equiv C-CO-CH^2-CH \begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix}$	186,11
Caproylphénylacétylène . .	$C^6H^5-C \equiv C-CO-(CH^2)^4-CH^3$	200,12

Ces corps possèdent tous, comme on le voit par la formule, la triple liaison acétylénique et sont homologues.

Tous les cinq sont des corps liquides (1) légèrement colorés en jaune verdâtre. Leurs propriétés organoleptiques sont très désagréables. Ils ont en effet les propriétés caractéristiques des corps non saturés à fonction acétylénique. Leur manipulation provoque le larmolement et, en tous les points où ils viennent au contact de la peau, ils produisent de fortes brûlures ainsi que des picotements et des démangeaisons insupportables, qui durent souvent plusieurs jours. Ces inconvénients, que nous avait signalés M. Moureu, n'ont pas été sans nous gêner considérablement pendant toute la durée des expériences, et même les vapeurs de ces corps, répandues dans l'atmosphère du laboratoire, nous ont quelquefois rendu les lectures polarimétriques très difficiles à cause du picotement des yeux et du larmolement qui nous poursuivaient partout.

Densités

Nous avons déterminé leurs densités à 4 décimales, prises à la température de 25°, et rapportées à l'eau à 4° et au vide. Nous avons obtenu les chiffres consignés

(1) E. ANDRÉ. Comp. Rend., 1910, t. 151, p. 75.

dans le tableau suivant qui contient aussi les points d'ébullition.

Noms	d_4^{25}	Points d'ébullition		
Acétylphénylacétylène.	1,0223	122-124° sous 12 ^{mm} de mercure.		
Propionyl —	1,0057	134-135°	13 ^{mm}	—
Butyryl —	0,9858	145-146°	13 ^{mm}	—
Isovaléryl —	0,9625	149-151°	12 ^{mm}	—
Caproyl —	0,9650	170-172°	12 ^{mm}	—

Ces densités sont presque identiques à celles trouvées par M. André, lorsqu'il les a déterminées aussitôt après la préparation des produits (1). Certaines sont pourtant un peu différentes, mais la température à laquelle il a opéré variant presque chaque fois explique cette différence.

Nous avons soumis les produits tels quels, sans les dissoudre dans l'alcool ou dans un autre dissolvant, au polarimètre et au réfractomètre.

Mais à cause de la rareté des corps étudiés, nous n'avons pas toujours pu renouveler nos mesures un aussi grand nombre de fois que nous l'aurions désiré. Les rotations sont malgré cela les moyennes d'au moins 60 lectures polarimétriques, exécutées, comme nous l'avons dit plus haut, alternativement dans un sens et dans l'autre, suivant le sens du courant dans la bobine.

Toutes les mesures pour les rotations ont été effectuées à 25°, à 0°5 près, avec un courant de 10 ampères et le tube polarimétrique à gaine de verre de 20 centimètres.

Rotations magnétiques

Comme dans la première partie, nous désignerons par :

(1) Voir ANDRÉ, *loc. cit.* p. 75.

α l'angle de rotation, défalcation faite des opercules

s la rotation spécifique

m la rotation moléculaire

n l'indice de réfraction

$\mathcal{N}$ la réfraction spécifique

$\mathcal{M}$ la réfraction moléculaire

(avec D , α , β ou γ suivant la raie lumineuse employée).

Pour la rotation magnétique, nous avons obtenu les nombres suivants :

Noms	α	s	m
Acétylphénylacétylène.	10° 9795	2,2067	17,646
Propionyl —	10° 3729	2,1191	18,595
Butyryl —	10° 0004	2,0843	19,911
Isovaléryl —	9° 5990	2,0490	21,168
Caproyl —	9° 0628	1,9295	21,435

L'homologie de la rotation moléculaire est bonne pour ces corps. En effet, retranchons successivement l' m de l'acétylphénylacétylène des m et de ses homologues

18,595	19,911	21,168	21,435
<u>17,646</u>	<u>17,646</u>	<u>17,646</u>	<u>17,646</u>

(CH^2) 0,949 (2 CH^2) 2,265 (3 CH^2) 3,522 (4 CH^2) 3,789 et prenons respectivement la moitié, le tiers et le quart des 2^e, 3^e et 4^e différences, nous obtenons la série suivante, valeur expérimentale de (CH^2)

0,949	1,133	1,174	0,947
-------	-------	-------	-------

Enfin, du 3^e quotient (1,174) retranchons (0,106) qui correspond à la rotation moléculaire d'un isomère par rapport au corps à chaîne normale, nous avons la série :

0,949	1,133	1,068	0,947
-------	-------	-------	-------

dont la moyenne est

$$1,024$$

Or nous trouvons dans Perkin (1) :

$$C = 0,515 \quad H = 0,254$$

d'où : $CH^2 = 1,023$

identique à la valeur de CH^2 trouvée pour nos cétones.

L'homologie est donc très bonne pour la rotation magnétique.

Réfractions

Pour les réfractions nous avons obtenu les nombres consignés dans les tableaux ci-dessous.

1° Indices de réfraction (n)

	α	D	β	γ
Acétylphénylacét.	1,56336	1,57103	1,59165	1,61132
Propionyl	— 1,55300	1,56002	1,57900	1,59696
Butyryl	— 1,54500	1,55168	1,56978	1,58709
Isovaléryl	— 1,53471	1,54100	1,55801	1,57382
Caproyl	— 1,52651	1,53228	1,54793	1,56219 (?)

2° Réfractions spécifiques (N)

	α	D	β	γ
Acétylphénylacét.	0,31787	0,32143	0,33062	0,33975
Propionyl	— 0,31820	0,32153	0,33046	0,33878
Butyryl	— 0,32072	0,32398	0,33272	0,34098
Isovaléryl	— 0,32330	0,32647	0,33496	0,34275
Caproyl	— 0,31832	0,32124	0,32908	0,33615

Moyenne : 0,3229

(1) PERKIN. *Zt. f. Ph. Ch.* 1896, T. 21, p. 588. SCHÖNRÖCK *loc. cit.* p. 811.

3° Réfractions moléculaires (M)

	α	D	β	γ
Acétylphénylacét.	45,792	46,306	47,628	48,944
Propionyl —	50,300	50,827	52,239	53,554
Butyryl —	55,194	55,755	57,259	58,677
Isovaléryl —	60,169	60,757	62,337	63,787
Caproyl —	63,704	64,288	65,857	67,271

Ces nombres sont assez voisins de ceux de M. André qui les a déterminés aussitôt la préparation des corps. Cet auteur a trouvé pour M_D :

Acétylphénylacétylène.	45,79
Propionyl —	50,84
Butyryl —	55,62
Isovaléryl —	59,78
Caproyl —	64,52

Comme on le voit, ces valeurs sont presque identiques aux nôtres, sauf l'acétylphénylacétylène et l'isovalérylphénylacétylène que nous avons trouvés plus forts, presque d'une unité.

Comme dans le cas des rotations moléculaires, nous pouvons vérifier ici aussi l'homologie. Elle n'est pas mauvaise. En effet, comparons les M_D comme nous avons comparé les m :

50,827	55,755	60,757	64,288
46,306	46,306	46,306	46,306
(CH ²) 4,521 (2 CH ²) 9,449 (3 CH ²) 14,451 (4 CH ²) 17,982			

Ce qui nous donne en calculant la valeur correspondant à 1 (CH²).

4,521	4,725	4,817	4,495
-------	-------	-------	-------

dont la moyenne est

4,639

et la théorie donne pour la réfraction de 1 (CH²) (1)
4,603

Comme on le voit, l'homologie est satisfaisante, mais ne vaut pourtant pas celle des rotations moléculaires.

Interprétation des résultats

Pour ces 5 cétones acétyléniques, nous voyons qu'à mesure que le poids moléculaire augmente, m la rotation moléculaire et N la réfraction moléculaire augmentent. Ceci est logique puisque le poids moléculaire entre en produit dans la rotation et la réfraction moléculaire. Mais malgré cette homologie, et c'est là ce qui montre bien que la rotation magnétique et la réfraction ne sont pas des propriétés parallèles, tandis que A (2) *va en augmentant*, et est en moyenne égal à 0,3229 (voir tableau), avec un écart maximum égal à

$$\left(\frac{0,32330}{0,31787} - 1 \right) \cdot 100 = 1,64 \%$$

la *rotation spécifique* (rapportée à l'eau comme toujours) *va constamment en diminuant* et donne comme écart extrême

$$\left(\frac{2,207}{1,930} - 1 \right) \cdot 100 = 17 \%$$

(1) Voir le tableau des réfractions atomiques de Conrady et Brühl que nous avons reproduit plus loin.

(2) Nous pouvons aussi logiquement comparer la rotation spécifique et la réfraction spécifique que la rotation moléculaire et la réfraction moléculaire. En effet dans le rapport, le poids moléculaire disparaîtrait puisque la rotation et la réfraction spécifiques diffèrent de la rotation et de la réfraction moléculaires par le poids moléculaire du corps.

§ I^{er}. CALCUL DES RELATIONS

x , B et y , entre l'angle de rotation et l'indice
de réfraction

Nous avons ici, comme pour les corps minéraux étudiés plus haut, cherché une relation entre α et n et nous avons calculé les trois formules :

$$(I) \quad \frac{\alpha}{\alpha_0} = n^x$$

$$(II) \quad B = \frac{\alpha}{\alpha_0} \cdot \frac{1}{n^2(n^2 - 1)}$$

$$(III) \quad \frac{\alpha}{\alpha_0} = \left(\frac{n - 1}{n_0 - 1} \right)^y$$

Voici les résultats que nous avons obtenus.

	x	B	y
(a) Acétylphénylacétylène.	1,807	0,6243	1,5104
Propionyl —	1,708	0,6126	1,4578
Butyryl —	1,646	0,6080	1,4288
Isovaléryl —	1,577	0,6059	1,4020
(b) Caproyl —	1,463	0,5901	1,3279
Ecart $\left(\frac{a - b}{b} \right)$	0,235	0,058	0,137
	23,5 %	5,8 %	13,7 %

On voit donc que la formule de Becquerel est celle qui s'applique le mieux ici. Mais cette diminution de 0,62 à 0,59 montre que cette formule subit des influences constitutives dépendant des corps examinés et l'écart de 5,8 % entre les B trouvés est trop fort pour qu'on puisse dire que la règle de Becquerel interprète complètement la relation qui existe entre α et n .

§ II. CÉTONE ACÉTYLÉNIQUE
dans laquelle le groupement R est aromatique

BENZOYLPHÉNYLACÉTYLÈNE

Le benzoylphénylacétylène, $C^6H^5 - C \equiv C - CO - C^6H^5$ est la seule cétone de ce genre que nous ayons eue à notre disposition. Elle a, comme on le voit par la formule, un noyau benzénique à chaque extrémité de la chaîne.

Cette différence de structure influe malheureusement sur ses propriétés physiques. Au lieu que les précédentes étaient des corps liquides, celle-ci se présente sous la forme solide. C'est une poudre jaunâtre fondant à 48-49° et douée d'une odeur assez forte et désagréable. Aussi avons-nous été obligé de l'étudier *en solution*, ce qui augmente les difficultés expérimentales et diminue l'exactitude des résultats.

Comme *dissolvant* nous avons choisi l'*alcool absolu*. L'alcool absolu que nous avons utilisé est celui qui est fourni à l'Institut Chimique par la Distillerie Delarue à Illies (Nord).

Étude de l'alcool absolu

Avant de préparer notre solution alcoolique de Benzoylphénylacétylène, nous avons déterminé les constantes de cet alcool, c'est-à-dire sa densité, son angle de rotation, son pouvoir rotatoire et son indice de réfraction, toutes données indispensables, comme on l'a vu plus haut (1) pour le calcul ultérieur de la ro-

(1) Voir formules pour calculer la rotation de corps dissous dans d'autres dissolvants que l'eau (Généralités, page 25).

tation magnétique et de la réfraction du corps dissous.

Nous avons obtenu les chiffres suivants :

d_4^{25}	α	s	m
0,7863	4,1686	1,0892	2,784

Si nous comparons à d'autres chiffres trouvés par les auteurs nous voyons :

$$d_4^{25} = 0,7865 \text{ (Bauer) (1)} \quad m = 2,780 \text{ (Perkin) (2)}$$

$$2,768 \text{ (Thouvenot) (3)}$$

Notre chiffre $m = 2,784$ peut être considéré comme identique à celui de Perkin et par conséquent notre alcool peut parfaitement servir ici comme dissolvant. Quant aux réfractions nous avons trouvé :

	α	D	β	γ
n	1,35766	1,35950	1,36364	1,36728
$\mathcal{N}$	0,27903	0,28031	0,28320	0,28575

et M. Bauer (4)

$\mathcal{N}^*$	0,27907	0,28030	0,28567
-----------------	---------	---------	---------

chiffres qui sont sensiblement identiques aux nôtres.

Etant en possession d'un dissolvant pur, dont nous connaissons les constantes, nous pouvons étudier le benzoylphénylacétylène.

Préparation et étude de la solution de Benzoylphénylacétylène

Nous avons d'abord desséché la substance en la pla-

(1) Thèse Nancy, 1904, p. 69.

(2) PERKIN. Ch. Soc. 1884. T. 45, p. 466.

(3) THOUVENOT, *loc. cit.* p. 47.

(4) Thèse Nancy, 1904, p. 69.

çant, finement pulvérisée, dans un verre de montre, sous une cloche en présence d'acide sulfurique pendant 24 heures.

Puis nous avons pesé une portion de la substance sèche au 1/10^e de milligramme et nous l'avons dissoute dans un poids connu d'alcool absolu.

La solution a été ensuite pesée. Nous avons eu ainsi le % du corps en solution :

$$\text{Benzoylphénylacétylène } \% = 15,318 = (p)$$

Nous avons déterminé la densité (d_{40}^{20}) de la solution ainsi que la normalité exacte $N = \frac{10 \text{ } pd}{M}$

d_{40}^{20}	N
0,8255	0,61 (Poids mol. : 206,08)

Rotation magnétique

Nous avons ensuite pu mesurer l'angle de rotation et calculer la rotation spécifique et la rotation moléculaire. Nous avons trouvé :

α	s	m
5°,2342	2,4838	28,413

Réfraction

Pour la réfraction, nous avons obtenu :

	α	D	β	γ
$n_{\text{(solution)}}$	1,39178	1,39459	1,40186	1,40858
$\mathcal{N}_{\text{(solution)}}$	0,28834	0,29017	0,29490	0,29923
$\mathcal{N}_{\text{(substance pure)}}$	0,33985	0,34468	0,35957	0,37380
$\mathcal{M}_{\text{(substance pure)}}$	70,036	71,032	74,098	77,032

Il n'y a pas lieu de calculer x , B et y puisque nous avons ici un corps dissous et isolé.

§ III. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Si nous comparons les cétones étudiées précédemment, c'est-à-dire les cétones à radical aliphatique, avec cette dernière dont les deux radicaux substituants sont aromatiques, nous voyons que le remplacement du radical gras (CH_3 , ... C^7H_{11}), par (C^6H_5) nous fournit un grand accroissement de la rotation magnétique spécifique.

Si nous faisons la moyenne des s dans les cétones $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO} - \text{CH}_3$, etc., nous trouvons :

$$s_{(\text{moyen})} = 2,0778$$

En le comparant à s du benzoylphénylacétylène,

$$s = 2,484$$

nous trouvons en faisant le quotient

$$\begin{array}{ll} (a) & \frac{s}{s_{(\text{moyen})}} \text{ Benzoylphénylacétylène} \quad \frac{2,484}{2,0778} \\ (b) & \text{Acyphénylacétylènes} \end{array} = 1,196$$

c'est-à-dire que l'écart entre la rotation spécifique des cétones du premier groupe et celle du benzoylphénylacétylène, donné par la relation $\frac{a-b}{b} \cdot 100$, est de

$$19,6 \%$$

Si d'autre part, nous comparons les réfractions spécifiques, en prenant la moyenne des $\mathcal{N}_D$ pour les cétones ($\text{C}^6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO} - \text{CH}_3$, etc...)

$$\mathcal{N}_{D(\text{moyen})} = 0,3229$$

nous trouvons en le comparant à $\mathcal{N}_D$ du benzoylphénylacétylène

$$\mathcal{N}_D = 0,3447$$

un écart de :

$$\frac{\mathcal{N}_D(\text{Benzoyl})}{\mathcal{N}_D(\text{Acétyl, etc.})} = \frac{0,3447}{0,3229} = 1,067$$

Nous trouvons que l'écart est ici seulement de

6,7 %

c'est-à-dire le 1/3 environ de l'écart des rotations.

Il s'ensuit que l'on peut dire : avec une cétone de la forme $C^6H^5 - C \equiv C - CO - R$, où R est un radical aliphatique, *le remplacement de R par un radical aromatique (C^6H^5) fait augmenter la rotation magnétique et la réfraction, et s'augmente trois fois plus vite que $\mathcal{N}$*

Nous allons maintenant comparer l'exaltation produite dans la réfraction moléculaire, par la présence de la triple liaison dans la molécule, suivant que les radicaux R sont aromatiques ou aliphatiques.

Pour cela nous allons calculer quelle devrait être la réfraction normale des cétones acétyléniques étudiées, en nous reportant aux réfractions atomiques établies par Conrady et Brühl (1) et aux travaux plus récents de M. Moureu (2) qui donne au début de son mémoire l'incrément de la triple liaison, en chaîne aliphatique. Nous ne voulons pas nous baser pour ces calculs sur les travaux tout récents, de M. Eisenlohr (3); du reste une comparaison rapide permettra de transformer les nombres obtenus par l'ancienne méthode dans ceux obtenus par la nouvelle.

(1) BAUER, *loc. cit.* p. 65.

(2) MOUREU. *Ann. Ch. et Ph.* 1906. VIII^e série, T. 7, p. 536.

(3) EISENLOHR. *Sur un nouveau mode de calcul des réfractions atomiques. Zt. f. Ph. Ch.* p. 588, T. 75. 1911.

Tableau des réfractions atomiques

	α (Brühl)	D (Conrady)
C	2,365	2,501
H	1,103	1,051
O''	2,328	2,287
O'	1,506	1,521
O<	1,655	1,683
=	1,836	1,707
al ≡ (Moureu)	2,487	2,319

Calculons successivement la réfraction moléculaire que devrait avoir chacune des cétones que nous avons étudiées.

Nous désignerons par C_α et C_D les réfractions moléculaires calculées, et $\mathcal{M}_\alpha$ et $\mathcal{M}_D$ les réfractions moléculaires trouvées par l'expérience.

Rappelons, en passant, que dans les combinaisons organiques, on distingue trois sortes d'oxygène, suivant la position de l'atome (O) dans la chaîne. On désigne par :

O' l'oxygène uni à H dans OH (oxydrile).

O'' l'oxygène uni à un carbone par ses deux valences;

exemple : $\begin{array}{c} \text{--- C ---} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ (carbonyle).

O< l'oxygène uni à deux carbones: $\equiv \text{C} - \text{O} - \text{CH}^3$ (fonction éther sel).

Calculons à l'aide de ces données la réfraction de l'acétylphénylacétylène, ($\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO} - \text{CH}^3$).

	C_α	C_D
C^6	14,190	15,006
H^5	5,515	5,255
3 =	5,508	5,121
C^6H^5	25,213	25,382

(le Benzène contient trois liaisons éthyléniques, qu'il ne faut pas oublier dans la réfraction moléculaire). Si nous portons cette valeur de C^6H^5 dans le calcul de l'acétylphénylacétylène nous obtenons :

	C_α	C_D
C^6H^5	25,213	25,382
C^3	7,095	7,503
O''	2,328	2,287
al $\equiv$	2,487	2,319
C	2,365	2,501
H^3	3,309	3,153
$C^6H^5-C\equiv C-CO-CH^3$	42,797	43,145

Si nous nous reportons aux M_α et M_D trouvés, nous voyons qu'ils sont plus grands que C_α et C_D calculés. D'après M. Moureu, la valeur

$$M - C$$

représente l'exaltation de la réfraction moléculaire que nous désignerons comme lui par $E(M)$ (1).

Nous avons donc pour l'acétylphénylacétylène que nous venons de calculer :

	α	D
M	45,792	46,306
C	42,797	43,145
$E(M) \quad M - C$	2,995	3,161

(1) Nous ne donnons pas exactement la même valeur à $M - C$ que M. Moureu, car dans les calculs de C_α et de C_D , nous introduisons déjà l'incrément de la triple liaison, et nous obtenons directement par la différence ($M - C$) l'exaltation. M. Moureu, au contraire, retranche chaque fois l'incrément de la différence ($M - C$) et l'excès constitue l'exaltation $E(M_D)$.

M. André (1) avait trouvé :

$$E(\mathcal{M}_D) = 2,645$$

Comme on le voit, l'écart entre ces deux nombres est assez grand ; il résulte de l'écart des $\mathcal{M}_D$ trouvés par M. André et par nous.

En faisant des calculs analogues pour les cétones homologues de cette série, ou en ajoutant successivement (CH^2) à chacun des C_α et C_D calculés, nous obtenons les exaltations pour les termes homologues. Ainsi :

	C_α	C_D
$C^6H^5-C\equiv C-CO-CH^3$	42,797	43,145
CH^2	4,571	4,603
$C^6H^5-C\equiv C-CO-CH^2CH^3$ (Propionyl)	47,368	47,748

D'où l'exaltation :

	α	D
$\mathcal{M}$	50,300	50,827
C	47,368	47,748
$E(\mathcal{M})$	2,932	3,079

Et M. André avait trouvé $E(\mathcal{M}_D)$ 3,09
chiffre identique au nôtre.

En faisant la même série de calculs pour les homologues nous obtenons :

Pour le butyrylphénylacétylène :

	α	D
$\mathcal{M}$	55,194	55,755
C	51,939	52,351
$E(\mathcal{M})$	3,255	3,404
		3,27 (André)

(1) Loc. cit.

Pour l'isovalérylphénylacétylène :

	α	D
<i>M</i>	60,169	60,757
C	56,510	56,954
E (<i>M</i>)	3,659	3,803
		2,83 (André) ⁽¹⁾

Pour le caproylphénylacétylène :

	α	D
<i>M</i>	63,704	64,288
C	61,081	61,557
E (<i>M</i>)	2,623	2,731
		2,97 (André)

Ces exaltations qui sont déjà assez fortes sont très faibles vis-à-vis de l'exaltation que donne le benzoylphénylacétylène.

Calculons encore son C_α et son C_D :

	α	D
C^6H^5	25,213	25,382
C^6H^5	25,213	25,382
C^3	7,095	7,503
O''	2,328	2,287
al $\equiv$	2,487	2,319
$C^6H^5-C\equiv C-CO-C^6H^5$	62,336	62,873

Ce qui donne comme exaltation :

	α	D
<i>M</i>	70,036	71,032
C	62,336	62,873
E (<i>M</i>)	7,700	8,159

(1) C'est pour ce corps que nous avons la plus grande divergence des *M* avec M. André. Aussi l'exaltation s'en ressent.

En résumé cette suite de calculs nous a permis d'établir la série d'exaltations suivante :

	$E(\mathcal{M}_\alpha)$	$E(\mathcal{M}_D)$
Acétylphénylacétylène	2,995	3,161
Propionyl —	2,932	3,079
Butyryl —	3,255	3,404
Isovaléryl —	3,659	3,803
Caproyl —	2,623	2,731
	<u>3,093 (Moyenne)</u>	<u>3,236 (Moyenne)</u>

Si nous comparons cette moyenne des $E(\mathcal{M})$ aux $E(\mathcal{M})$ du Benzoylphénylacétylène :

$$E(\mathcal{M}_\alpha) \text{ 7,700} \qquad E(\mathcal{M}_D) \text{ 8,159}$$

Nous obtenons la différence :

$$\begin{array}{rcl} \text{pour } \alpha & 7,700 & \text{pour D} \quad 8,159 \\ & - 3,093 & - 3,236 \\ \hline & 4,607 & 4,923 \end{array}$$

Nous voyons l'énorme influence que joue la triple liaison sur l'exaltation quand cette triple liaison est en présence d'un radical aromatique au lieu d'être en présence d'un radical aliphatique.

Malheureusement, comme le benzoylphénylacétylène est solide, par conséquent subit dans ces mesures l'influence du dissolvant, nous ne pouvons rien conclure de ces nombres au point de vue général; nous nous contentons de faire remarquer leur grande valeur, vis-à-vis de laquelle l'influence de l'alcool, comme agent d'exaltation, doit être très faible.

CHAPITRE II

ACIDES ACÉTYLÉNIQUES

§ 1^{er}. ACIDE PHÉNYLPROPIOLIQUE

L'acide phénylpropiolique $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}^2\text{H}$ ($M = 146$) a été décrit par M. Moureu (1). C'est un *solide* ayant un point de fusion assez élevé ($F. 137^\circ$), très soluble dans l'alcool.

C'est en solution dans l'alcool absolu que nous l'avons étudié.

Préparation et étude de la solution

Nous avons préparé avec le produit finement pulvérisé et desséché sur l'acide sulfurique, une solution dans l'alcool absolu (du même échantillon que précédemment), solution telle que le poids de substance sèche dissoute pour cent grammes de solution (p)

$$p = 10,215 \%$$

(1) MOUREU, *loc. cit.*, page 554.

Rotation magnétique

Après avoir déterminé sa densité d_4^{25} et sa normalité, nous avons mesuré son pouvoir rotatoire. Voici d'ailleurs les différents nombres obtenus :

d_4^{25}	N	α	s	m
0,8162	0,5709	4° 719	2,0549	16,659

(α est la moyenne d'environ 100 lectures)

Réfraction

Pour la réfraction, prise toujours dans les mêmes conditions, à 25°, avec la raie D et les raies α , β et γ , nous avons trouvé :

	α	D	β	γ
Indice de la solution	1,37661	1,37882	1,38425	1,38921
Réfron spécif. de la solution.	0,28153	0,28301	0,28661	0,28990
$\mathcal{N}$ substance pure. . . .	0,30357	0,30700	0,31650	0,32638
$\mathcal{M}$ substance pure. . . .	44,334	44,835	46,222	47,666

Pour le même corps, M. Moureu (1) indique, à partir d'une solution alcoolique :

	α	D
$\mathcal{N}$	0,29670	0,30644
$\mathcal{M}$	43,317	44,74

La différence considérable qui existe entre notre $\mathcal{M}_\alpha$ et celui de M. Moureu doit être accidentelle et provient sans doute d'une erreur de lecture faite par lui dans la mesure de l'angle correspondant à la raie α puisque les $\mathcal{M}_D$ se correspondent presque exactement.

Interprétation des résultats

Si nous comparons l'acide phénylpropiolique aux cé-

(1) MOUREU, *loc. cit.*, p. 554.

tones $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO} - \text{CH}_3$ ou C^6H_{11} , nous remarquons que le groupement $-\text{CO} - \text{CH}_3$ est plus actif que le groupement $-\text{CO} - \text{OH}$, malgré l'exaltation produite par la dissolution dans l'alcool de l'acide phénylpropionique.

Ainsi en comparant les rotations spécifiques nous trouvons :

$$\frac{s \text{ de } \text{C}^6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO} - \text{CH}_3 \text{ etc. (moyenne)}}{s \text{ de } \text{C}^6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO} - \text{OH}} = \frac{2,0778}{2,055} = 1,011$$

et pour les réfractions spécifiques ($\mathcal{N}_D$)

$$\frac{\mathcal{N}_D \text{ de } \text{C}^6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO} - \text{CH}_3 \text{ etc. (moyenne)}}{\mathcal{N}_D \text{ de } \text{C}^6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO} - \text{OH}} = \frac{0,3229}{0,3070} = 1,052$$

Ce qui peut s'exprimer, en disant que le s des cétones est de 1,1 % plus grand que le s de l'acide phénylpropionique, et que le $\mathcal{N}_D$ de ces mêmes cétones est de 5,2 % plus grand que le $\mathcal{N}_D$ du même acide.

Nous observons des écarts bien plus considérables en comparant le s et le $\mathcal{N}_D$ du benzoylphénylacétylène avec le s et le $\mathcal{N}_D$ de l'acide phénylpropionique, dissous l'un et l'autre dans l'alcool absolu :

$$\frac{s \text{ de } \text{C}^6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}_5}{s \text{ de } \text{C}^6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO} - \text{OH}} = \frac{2,484}{2,055} = 1,209 \quad 20,9 \%$$

de même :

$$\frac{\mathcal{N}_D \text{ de } \text{C}^6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}_5}{\mathcal{N}_D \text{ de } \text{C}^6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO} - \text{OH}} = \frac{0,3447}{0,3070} = 1,123 \quad 12,3 \%$$

C'est-à-dire que le s du benzoylphénylacétylène est de 20,9 % plus grand que le s de l'acide phénylpropionique et que le $\mathcal{N}_D$ du benzoylphénylacétylène est 12,3 % plus grand que le $\mathcal{N}_D$ de l'acide phénylpropionique.

Cette comparaison nous montre combien $\text{—CO—C}^6\text{H}_5$ exalte plus la rotation spécifique et la réfraction que —CO—CH_3 ou ses homologues et à fortiori que —CO OH et cela, plus encore pour *s* que pour *N_D* comme c'est l'habitude.

§ II. ACIDE HÉXYLPROPIOLIQUE

L'acide hénylpropiolique, $\text{C}^6\text{H}_{13}\text{—C}\equiv\text{C—CO}^2\text{H}$ (Poids mol.: 154), est un corps liquide (1), fondant vers (-8°). Nous avons donc pu l'étudier tel quel.

Rotation magnétique

Nous avons déterminé ses constantes comme d'habitude et nous avons obtenu les chiffres suivants :

d_4^{25}	α	<i>s</i>	<i>m</i>
0,9438 (2)	$5^\circ 6913$	1,239	10,598

(Cet α est la moyenne de 60 lectures environ).

Réfraction

Pour la réfraction nous avons obtenu :

	α	D	β	γ
<i>n</i>	1,45664	1,45957	1,46713	1,47348
<i>V</i>	0,28836	0,28995	0,29405	0,29748
<i>M</i>	44,438	44,684	45,315	45,844

et M. Moureu avait trouvé :

<i>N</i>	0,28815	0,28986	0,29369	0,29662
<i>M</i>	44,375	44,639	45,228	45,679

(1) MOUREU. *Loc. cit.*, p. 553.

(2) MOUREU, à $12^\circ 5$ $d = 0,9525$.

L'acide hénylpropiolique étant étudié pur, nous avons cherché si les relations x , B et y donneraient des nombres pouvant être comparés avec ceux des éthers du même acide que nous verrons plus loin. Nous avons obtenu :

Pour x	0,42137
Pour B	0,48700
Pour y	0,49274

Nous les utiliserons plus loin.

§ III. COMPARAISONS

relatives aux acides phényl et hénylpropioliques

Rotations. Réfractions

Exaltations de la réfraction

Si nous comparons comme d'habitude les s et les $\mathcal{N}_D$ de ces deux acides, nous trouvons que l'acide phénylpropiolique est beaucoup plus actif que l'acide hénylpropiolique. Cela est dû, en partie il est vrai, à ce que le premier a été étudié en solution alcoolique. Ainsi nous trouvons :

		Ecart
$\frac{s \text{ de } C^6H^5-C\equiv C-CO^2H}{s \text{ de } C^6H^{13}-C\equiv C-CO^2H}$	$= \frac{2,055}{1,239} = 1,659$	65,9 %

et pour les $\mathcal{N}_D$:

$\frac{\mathcal{N}_D \text{ de } C^6H^5-C\equiv C-CO^2H}{\mathcal{N}_D \text{ de } C^6H^{13}-C\equiv C-CO^2H}$	$= \frac{0,3070}{0,2900} = 1,059$	5,9 %
--	-----------------------------------	-------

Nous constatons ici que la rotation s est bien plus exaltée par la présence d'un C^6H^5 (65,9 %) que la réfraction spécifique (5,9 % seulement).

Nous pourrions calculer plus loin, en étudiant les éthers, la valeur absolue de cette influence.

Voyons maintenant quelle est l'influence de C^6H^5 au point de vue de l'exaltation de la réfraction moléculaire.

Calculons l'exaltation pour l'acide phénylpropionique.

	C_α	C_D
C^6H^5 (1)	25,213	25,382
C^3	7,095	7,503
al $\equiv$	2,487	2,319
O''	2,328	2,287
O'	1,506	1,521
H	1,103	1,051
$C^6H^5-C\equiv C-CO^2H$	39,732	40,063

Ce qui donne comme exaltation :

	α	D
$\mathcal{M}$	44,334	44,835
C	39,732	40,063
E ($\mathcal{M}$)	4,602	4,772 (s ^{en} alcoolique)

et M. Moureu avait trouvé (2) pour une solution alcoolique aussi :

E ($\mathcal{M}$)	3,585	4,677
---------------------	-------	-------

Cette différence provient des réfractions moléculaires plus petites trouvées par lui :

$$\mathcal{M}_\alpha = 43,317 \qquad \mathcal{M}_D = 44,74$$

(1) Voir page 146.

(2) MOUREU, *loc. cit.* p. 554.

Pour l'acide h  xylpropiolique nous trouvons, en faisant un calcul analogue :

	α	D
<i>Ab</i>	44,438	44,684
C	43,048	43,350
E (<i>Ab</i>)	1,390	1,334

et M. Moureu avait obtenu (1) :

E (<i>Ab</i>)	1,327	1,281
-----------------	-------	-------

nombres qui sont ici presque identiques. Les exaltations de l'acide phénylpropiolique s'écartent de celles de l'acide h  xylpropiolique ; les différences sont : pour α de 3,212 et pour D de 3,438. Encore une fois nous ne pouvons rien tirer de ces nombres, puisque l'exaltation due à l'alcool y entre pour une part que nous ne connaissons pas.

(1) MOUREU, *loc. cit.* p. 553.

CHAPITRE III

ÉTHERS ACÉTYLÉNIQUES

§ 1^{er}. ÉTHERS AMYL ET HÉXYLPROPIOLIQUES

Nous avons pu étudier trois de ces éthers, ce sont :

	(P. M.)
L'amylopropionate d'éthyle . . $C^3H^7-C\equiv C-CO^2-C^2H^5$	168,12
L'héxylopropionate d'éthyle . . $C^6H^{13}-C\equiv C-CO^2-C^2H^5$	182,14
L'héxylopropionate de propyle. $C^6H^{13}-C\equiv C-CO^2-C^3H^7$	196,15

Tous les trois sont des corps liquides incolores (1) ; nous avons étudié des échantillons très purs comme les points d'ébullition indiqués ci-dessous en font foi.

	Points d'ébullition
Amylopropionate d'éthyle . .	120°-121°,5 sous 20 ^{mm} Hg
Héxylopropionate d'éthyle . .	142°-145 15
Héxylopropionate de propyle.	129°-131 18

Nous avons étudié ces liquides *purs* et non pas en solution ; nous avons obtenu pour la densité, la

(1) MOUREU, *loc. cit.*, p. 557 et 558.

réfraction et la rotation magnétique les résultats suivants :

Densités et rotations magnétiques

	d_4^{25}	α	s	m
Amylpropiol. d'éthyle.	0,9100	5° 4843	1,2383	11,556
Héxyl. — —	0,9032	5° 4677	1,2438	12,576
Héxyl. — de prop.	0,8946	5° 4904	1,2609	13,730

Les α sont les moyennes de 80 lectures toujours dans les mêmes conditions.

Indices de réfraction (n)

	α	D	β	γ
Amylpropiol. d'éth.	1,44250	1,44526	1,45213	1,45795
Héxyl. — —	1,44471	1,44640	1,45315	1,45894
Héxyl. — de prop.	1,44491	1,44749	1,45427	1,45991

Réfractions spécifiques (N)

	α	D	β	γ
Amylpropiol. d'éth.	0,29106	0,29263	0,29654	0,29983
Héxyl. — —	0,29451	0,29549	0,29935	0,30266
Héxyl. — de prop.	0,29745	0,29894	0,30286	0,30611

Réfractions moléculaires (M)

p	α	D	β	γ
Amylpropiol. d'éthyle.	48,934	49,198	49,855	50,409
Héxyl. — —	53,643	53,820	54,523	55,125
Héxyl. — de prop.	58,346	58,639	59,407	60,044

Comparons ces résultats à ceux trouvés précédemment par M. Moureu (1) :

(1) MOUREU, *loc. cit.* p. 557 et 558.

Réfractions spécifiques (*N*)

	α	D	β	γ
Amylpropiolate d'E.	0,29100	0,29267	0,29657	0,29993
Hexylpropiolate d'E.	0,29335	0,29484	0,29882	0,30187

Réfractions moléculaires (*M*)

Amylpropiolate d'E.	48,887	49,166	49,823	50,389
Hexylpropiolate d'E.	53,389	53,661	54,385	54,937

Comme on le voit par l'examen de ces nombres l'écart est assez faible entre nos résultats et ceux de M. Moureu.

Nous pouvons tout de suite vérifier que l'homologie est bonne tant au point de vue de la rotation moléculaire qu'au point de vue de la réfraction moléculaire.

Au point de vue de la rotation moléculaire, comparons les *m* de l'acide hexylpropiolique et des éthers amyl et hexylpropioliques.

$$\begin{array}{l}
 \text{I } \left\{ \begin{array}{l} \text{Hexylpropiolate d'E.} \quad 12,576 \\ \text{Acide hexylpropiol.} \quad 10,598 \end{array} \right\} 2 (\text{CH}^2) \\
 \qquad \qquad \qquad 2 \text{ CH}^2 = 1,978 \text{ (Diff.)} \\
 \qquad \qquad \qquad \text{CH}^2 = 0,989 \\
 \\
 \text{II } \left\{ \begin{array}{l} \text{Hexylpropiolate d'E.} \quad 12,576 \\ \text{Amylpropiolate d'E.} \quad 11,556 \end{array} \right\} \text{CH}^2 \\
 \qquad \qquad \qquad \text{CH}^2 = 1,020 \text{ (Diff.)} \\
 \\
 \text{III } \left\{ \begin{array}{l} \text{Hexylpropiol. de P.} \quad 13,730 \\ \text{Acide hexylpropiol.} \quad 10,598 \end{array} \right\} 3 (\text{CH}^2) \\
 \qquad \qquad \qquad 3 \text{ CH}^2 = 3,132 \text{ (Diff.)} \\
 \qquad \qquad \qquad \text{CH}^2 = 1,044
 \end{array}$$

Ce qui donne en faisant la moyenne des valeurs trouvées pour (CH^2) dans les composés hexylpropioliques:

	Expérience	Théorie (1)
CH^2	1,018	1,023

Donc pour la rotation l'homologie est bonne.

Voyons pour la réfraction ($\mathcal{M}_D$)

I	Hexylprop. d'E. . .	53,820	) 2 (CH^2)
		44,684	
	$2 \text{ CH}^2 =$		9,136 (Diff.)
	$\text{CH}^2 =$		4,568
II	Hexylprop. d'E. . .	53,820	) CH^2
		49,198	
	$\text{CH}^2 =$		4,622 (Diff.)
III	Hexylpropiol. de P.	58,639	) 3 (CH^2)
		44,684	
	$3 \text{ CH}^2 =$		13,956 (Diff.)
	$\text{CH}^2 =$		4,651

D'où, en faisant la moyenne, nous trouvons pour la valeur de $\mathcal{M}_D$ (CH^2)

Expérience	Théorie (2)
4,613	4,603

Ici aussi, comme on le voit, l'homologie est bonne, quoique nous négligions dans ces comparaisons, aux n^{os} (I) et (III), la différence $\text{O}^{\text{>}} - \text{O}' = 0,16$.

(1) PERKIN : $\text{CH}^2 = 1,023$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{C} = 0,515 \\ \text{H} = 0,254 \end{array} \right.$ Zeit. f. Ph. Ch. 1896, t. 21, page 588.

(2) CONRADY. *Loc. cit.*

Interprétation des Résultats

Nous venons de vérifier que les trois éthers sont homologues, aussi bien pour m que pour $\mathcal{M}_D$.

Ce qu'il y a de particulier à remarquer *ici*, c'est que s et $\mathcal{N}$ croissent de la même manière.

En effet, les différences extrêmes % sont presque identiques :

$$\text{Pour les } s \left(\frac{1,2609}{1,2383} - 1 \right) = 0,018 \quad 1,8 \%$$

$$\text{Pour les } \mathcal{N}_D \left(\frac{0,29894}{0,29263} - 1 \right) = 0,0216 \quad 2,16 \%$$

Calcul des Formules (x), (B) et (y)

Pour ces éthers nous avons calculé les trois formules habituelles, et nous avons trouvé :

$$\text{pour } x \text{ dans } \frac{z}{\alpha_{11}} = n^x$$

	x
Amylpropiolate d'éthyle	0,33204
Hexylpropiolate d'éthyle	0,32317
Hexylpropiol. de propyle	0,35580

La comparaison des trois termes entre eux nous donne pour les deux x extrêmes un écart de

$$0,101 \quad 10,1 \%$$

Tandis que si nous comparons l'amyl à l'hexylpropiolate d'éthyle, nous trouvons seulement :

$$\text{Ecart : } 0,027 \quad 2,7 \%$$

La formule de Becquerel donne des résultats meilleurs.

Ainsi nous trouvons pour B :

	B	Ecart extrême	
Amylpropiolate d'éthyle	0,4969	} 0,76 % / 3,9 %	
Hexylpropiolate d'éthyle	0,4931		
Hexylpropiol. de propyle	0,5162		

La comparaison des trois termes donne comme on le voit, un écart extrême de 0,039 soit 3,9 %, résultat beaucoup meilleur qu'avec la formule en x ; mais l'accord est plus parfait entre l'amyl et l'hexylpropiolate puisque l'écart n'est que de 0,0076, c'est-à-dire 0,76 %.

La formule en y

$$\frac{z}{z_0} = \left(\frac{n-1}{n_0-1} \right) y$$

nous donne pour y

	y	Ecart extrême	
Amylpropiolate d'éthyle	0,4192	} 3,4 % } 3,4 %	
Hexylpropiolate d'éthyle	0,4053		
Hexylpropiol. de propyle	0,4159		

Le résultat est encore meilleur pour la comparaison des termes extrêmes que dans le cas de la formule en B ; mais l'accord ne vaut pas, pour le calcul de la formule y avec l'amyl et l'hexylpropiolate, ce qu'il valait pour les mêmes substances avec la formule en B .

Dans l'ensemble, c'est la formule en y qui paraît la plus vraisemblable.

Si nous comparons l'acide hexylpropiolique à l'un de ses éthers, l'éther éthylé, par exemple, nous obtenons les résultats suivants :

	x	B	y
(a) Acide hexylpropiolique	0,42137	0,4870	0,49274
(b) Hexylpropiolate d'éthyle	0,32317	0,4931	0,40529
Ecart $\left(\frac{a-b}{b} \right)$	0,304	0,013	0,216
Ecart %	30,4	1,3	21,6

Dans ce cas, la règle de Becquerel donne la meilleure concordance entre l'éther et l'acide.

Calculons, encore ici, l'exaltation de la réfraction moléculaire dans ces trois éthers :

En opérant toujours de la même manière que précédemment pour établir C_x et C_D , nous trouvons pour l'exaltation de l'amylpropionate d'éthyle :

	α	D
M	48,934	49,198
C	47,768	48,115
$E(M)$	1,166	1,083
et M. Moureu :	1,119	1,051

Comme on le voit la concordance est bonne ici.

Pour l'exaltation de l'hexylpropionate nous trouvons :

	α	D
M	53,643	53,820
C	52,339	52,718
$E(M)$	1,304	1,102
et M. Moureu :	1,050	0,943

Ici la concordance est moins bonne.

Enfin pour l'hexylpropionate de propyle :

	α	D
M	58,346	58,639
C	56,910	57,321
$E(M)$	1,436	1,318

Ce qui donne en résumé :

	$E(\alpha)$	$E(D)$
Amylprop. d'éthyle . .	1,166	1,083
Hexylprop. d'éthyle . .	1,304	1,102
Hexylprop. de propyle	1,436	1,318
Moyenne :	1,285	1,168

§ II. ÉTHERS PHÉNYLPROPIOLIQUES

Nous avons pu étudier deux éthers phénylpropioniques :

	P. M.
Le phénylpropionate de méthyle $C^6H^5 - C \equiv C - CO^2CH^3$	160,06
Le phénylpropionate d'éthyle. . $C^6H^5 - C \equiv C - CO^2C^2H^5$	174,08

Le premier est solide (1), mais il fond vers 26-27°. Nous avons étudié un échantillon tout à fait pur, car il avait été recristallisé quatre fois. De plus, à cause de son point de fusion très bas, nous avons pu l'étudier liquide en surfusion à 25°. C'est alors un liquide parfaitement incolore, mais comme les cétones de la même série, ennuyeux à manipuler, à cause de ses propriétés organoleptiques désagréables.

Le phénylpropionate d'éthyle lui, est liquide légèrement coloré en jaune verdâtre. L'échantillon que nous avons eu entre les mains était rectifié et avait un point d'ébullition absolument fixe à 145, sous une pression de 15 millimètres de mercure.

Quoique ce dernier soit un corps liquide, nous l'avons étudié deux fois, une fois pure et une fois en solution dans l'alcool absolu, afin de nous rendre compte de l'exaltation produite par l'alcool sur les constantes trouvées.

La solution que nous avons préparée contenait un poids $p = 12,56$ % (pour cent de *solution*) de phénylpropionate d'éthyle pur, ce qui donne la normalité

$$N = \frac{10 p d}{M} = 0,587$$

(1) MOUREU, *loc. cit.* p. 559.

Densités et rotations magnétiques

Voici les nombres que nous avons obtenus pour la densité de ces éthers purs et la solution de l'un d'eux, pour leurs rotations spécifique et moléculaire.

	d_4^{20}	α	s	m
Phénylpropylate de méthyle. . .	1,0830	10° 60'49	1,9980	17,752
— d'éthyle pur. .	1,0550	10° 07'47	1,9627	18,965
— d'éthyle (sol. alcoolique)	0,8139	4° 7'51	1,9661	18,999

Comme on le voit par les nombres du tableau, l'exaltation de l'alcool sur cet éther est très faible.

Indices de réfraction (n)

	α	D	β	γ
Ph. prop. de méthyle	1,55486	1,56175	1,58014	1,59703
— d'ét. pur . .	1,54364	1,55018	1,56717	1,58285
— d'ét. (dissous).	1,37696	1,37920	1,38469	1,38950

Réfractions spécifiques (N)

	α	D	β	γ
Ph. prop. de méthyle	0,29630	0,29934	0,30736	0,31462
— d'ét. pur . .	0,29917	0,30215	0,30983	0,31683
— d'ét. (dissous).	0,30727	0,31025	0,31924	0,32702

Réfractions moléculaires (M)

	α	D	β	γ
Ph. prop. de méthyle	47,426	47,911	49,196	50,358
— d'ét. pur . .	52,080	52,597	53,930	55,150
— d'ét. (dissous).	53,489	54,008	55,571	56,926

Nous voyons, dans le cas de la réfraction moléculaire, une exaltation assez forte due à la dissolution du produit dans l'alcool. Nous verrons plus loin ce qu'il faut en penser.

Pour les mêmes substances, M. Moureu avait trouvé : (1)

Réfractions spécifiques (*N*)

	α	D	β	γ
Ph. prop. de méthyle	0,29707	0,30030	0,30814	0,31531
— d'éthyle...	0,29961	0,30259	0,31026	0,31725

Réfractions moléculaires (*M*)

	α	D	β	γ
Ph. prop. de méthyle	47,582	48,047	49,301	50,501
— d'éthyle...	52,131	52,650	53,986	55,201

nombre presque identiques aux nôtres.

Au point de vue de l'homologie, calculons encore ici la valeur de CH^2 tant au point de vue rotation qu'au point de vue réfraction.

Au point de vue rotation magnétique :

<i>m.</i> Phénylpropiolate d'éthyle. . .	18,965	
<i>m.</i> — de méthyle	17,752	Théorie
<i>m.</i> (CH^2)	1,213	1,023

Ce nombre, comme on le voit, est un peu fort.

Au point de vue réfraction moléculaire :

M_D Phénylpropiolate d'éthyle. . .	52,597	
M_D — de méthyle	47,911	Théorie
M_D (CH^2)	4,686	4,603

(1) MOUREU, *loc. cit.* p. 559 et 560.

Ici l'homologie est meilleure que pour la rotation.

Si nous calculons les formules α , B et y pour ces phénylpropiolates, nous trouvons :

	α	B	y
(a) Phénylprop. de méthyle	1,738	0,6183	1,4783
(b) — d'éthyle. . .	1,666	0,6157	1,4512
Ecart $\left(\frac{a-b}{b}\right)$	0,043	0,0042	0,0186
Ecart %	4,3	0,42	1,86

Ici, c'est encore la règle de Becquerel qui paraît le mieux vérifier la relation entre α et n .

L'exaltation de la réfraction des éthers phénylpropio-
liques donne les résultats suivants :

1° Pour le phénylpropiolate de méthyle :

	α	D
$\mathcal{M}$	47,426	47,911
C	44,452	44,828
$\overline{\text{E}(\mathcal{M})}$	2,974	3,083
et M. Moureu (1) :	3,130	3,219

2° Pour le phénylpropiolate d'éthyle :

	α	D
$(\mathcal{M})$	52,080	52,597
C	49,023	49,431
$\overline{\text{E}(\mathcal{M})}$	3,057	3,166
et M. Moureu (2) :	3,108	3,219

La concordance de nos expériences est assez bonne.

En résumé nous avons trouvé :

(1) MOUREU, p. 559.

(2) MOUREU, *loc. cit.*, p. 560.

	E ($\mathcal{M}_\alpha$)	E ($\mathcal{M}_D$)
Phénylpropiolate de méthyle	2,974	3,083
— d'éthyle. . .	3,057	3,166
Moyennes :	<u>3,016</u>	<u>3,125</u>

Si nous comparons ces exaltations à celles que nous avons eues dans le cas des éthers amyl et hexylpropioniques, nous obtenons les différences ci-dessous :

	E ($\mathcal{M}_\alpha$)	E ($\mathcal{M}_D$)
Ethers phénylprop.	3,016	3,125
Ethers hexylprop.	1,285	1,168
Différences :	<u>1,731</u>	<u>1,957</u>

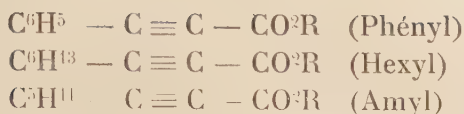
Rapprochons également de ces nombres, ceux de l'exaltation des acides correspondants :

Acide phénylprop. (sol. alcoolique)	4,602	4,772
Acide hexylprop.	1,390	1,334
Différences :	<u>3,212</u>	<u>3,438</u>

Malheureusement nous ne pouvons rien tirer de précis de ces comparaisons, car l'acide phénylpropionique est déjà exalté par sa dissolution dans l'alcool. Nous pouvons seulement constater que dans tous les cas l'exaltation est plus grande pour les composés contenant des radicaux aromatiques, que pour ceux où il n'y a que des radicaux aliphatiques, cette augmentation étant dans le cas des éthers de 1,73 pour la raie α et de 1,96 pour la raie D.

§ III. COMPARAISONS ENTRE LES ÉTHERS HEXYL, AMYL ET PHÉNYLPROPIOLIQUES

Examinons les formules représentatives de ces différents éthers :



Nous voyons qu'ils ne diffèrent entre eux que par la substitution d'un (C^6H^5) à un (C^5H^{11}) ou à un (C^6H^{13}).

Faisons la différence de leurs m et de leurs $\mathcal{M}$.

	m	$\mathcal{M}_D$
$\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$	18,965	52,597
$\text{C}^6\text{H}^{13} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$	12,576	53,820
	+ 6,389	- 1,223

et de même :

$\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$	18,965	52,597
$\text{C}^5\text{H}^{11} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$	11,556	49,198
	+ 7,409	+ 3,399

Comme le montrent ces nombres, les différences des m est plus forte que celle des $\mathcal{M}_D$. Cela tient à ce que la rotation est plus influencée par la présence de C^6H^5 que la réfraction moléculaire, et, chose bizarre, celle-ci diminue même d'une unité environ quand on passe du phénylpropiolate à l'hexylpropiolate. Nous interprétons plus loin ces différences.

Au point de vue des s et des $\mathcal{N}_D$, il en est de même, ainsi :

Pour le phényl et l'hexylpropiolate :

$$\frac{s \text{ de } \text{C}^6\text{H}^5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5}{s \text{ de } \text{C}^6\text{H}^{13} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5} = \frac{1,963}{1,244} = 1,578$$

c'est-à-dire un écart de 0,578, soit 57,8 %.

Pour les $\mathcal{N}_D$:

$$\frac{\mathcal{N}_D \text{ de } \text{C}^6\text{H}^5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5}{\mathcal{N}_D \text{ de } \text{C}^6\text{H}^{13} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5} = \frac{0,3022}{0,2955} = 1,023$$

c'est-à-dire seulement un écart de 0,023, soit 2,3 %.

Pour le phényl et l'amylpropiolate :

$$\frac{s \text{ de } C^6H^5 - C \equiv C - CO^2C^2H^5}{s \text{ de } C^5H^{11} - C \equiv C - CO^2C^2H^5} = \frac{1,963}{1,238} = 1,585$$

soit un écart de 0,585, c'est-à-dire 58,5 %.

Pour les $\mathcal{N}_D$:

$$\frac{\mathcal{N}_D \text{ de } C^6H^5 - C \equiv C - CO^2C^2H^5}{\mathcal{N}_D \text{ de } C^5H^{11} - C \equiv C - CO^2C^2H^5} = \frac{0,3022}{0,2926} = 1,033$$

c'est-à-dire un écart de 0,033, soit 3,3 %.

En résumé, on peut dire que l'introduction dans la chaîne d'un C^6H^5 au lieu d'un C^6H^{13} fait augmenter la rotation de 57,8 % et la réfraction seulement de 2,3 % ; de même l'introduction de C^6H^5 au lieu d'un C^5H^{11} fait augmenter la rotation de 58,5 % et la réfraction de 3,3 %, ce qui, en prenant la moyenne de ces %, nous permet de dire que *le remplacement dans la molécule d'un de ces éthers d'un radical R aliphatique conjugué avec la triple liaison, par un radical aromatique (C^3H^5), exalte la rotation spécifique de 58,15 % et la réfraction spécifique de 2,8 %*.

Cette exaltation est plus grande en valeur absolue pour les acides que pour les éthers. Nous avons trouvé (1) pour les acides phényl et hexylpropioliques : un écart % de 65,9 pour les s et pour les $\mathcal{N}_D$ un écart % de 5,9.

Tandis que nous venons de voir que pour les éthers cet écart était, pour les s , de 57,8 et pour les $\mathcal{N}_D$ de 2,3 ; soit une différence de 8,1 % pour l'augmentation de s et de 3,6 % pour l'augmentation de $\mathcal{N}_D$.

(1) page 155.

Revenons maintenant au Chapitre I^{er}, dans lequel nous avons étudié les cétones (acétylphénylacétylène et homologues, et benzoylphénylacétylène), et comparons les s et les $\mathcal{N}_D$ de ces cétones à ceux de nos éthers propioliques.

Nous avons trouvé (page 144) pour les s :

$$\frac{s}{s_{\text{(moyen)}}} \frac{\text{Benzoylphénylacétylène}}{\text{Acylphénylacétylènes}} = 1,196 \quad 19,6 \%$$

et pour les $\mathcal{N}_D$

$$\frac{\mathcal{N}_D}{\mathcal{N}_D_{\text{(moyen)}}} \frac{\text{Benzoylphénylacétylène}}{\text{Acylphénylacétylènes}} = 1,067 \quad 6,7 \%$$

D'autre part nous venons de voir que *dans la molécule d'un éther* le remplacement de C^6H^{13} ou C^3H^{11} par C^6H^5 exaltait la rotation spécifique

$$\begin{array}{ccc} s & \text{de} & 58,15 \% \\ \text{et } \mathcal{N}_D & \text{de} & 2,8 \% \end{array}$$

et que *dans la molécule des acides*, le remplacement de C^6H^{13} par C^6H^5 exaltait la rotation

$$\begin{array}{ccc} s & \text{de} & 65,9 \% \\ \text{et } \mathcal{N}_D & \text{de} & 5,9 \% \end{array}$$

Ces nombres nous montrent que la substitution d'un radical aliphatique par un C^6H^5 active partout la rotation et la réfraction. Cette exaltation est surtout grande pour la rotation lorsque (C^6H^5) se met *en conjugaison* avec la triple liaison ($-C \equiv C-$) plutôt que s'il se place à l'extrémité de la chaîne. Nous le voyons en effet, par cette série de rapports ; pour le benzoylphénylacétylène, dans lequel le C^3H^5 *substitué n'est pas en conjugaison* avec la triple liaison, mais à l'extrémité de la chaîne, l'augmentation de rotation n'est que de

19,6 % ; tandis que pour la réfraction, l'augmentation est plus forte que dans les autres substitutions.

Dans le cas du phénylpropionate d'éthyle au contraire et surtout de l'acide phénylpropionique dans lesquels le C^6H^5 substitué se place en conjugaison avec la triple liaison, l'augmentation de rotation est respectivement de 58,15 et de 65,9 % et celle de la réfraction de 2,8 et de 5,9 % plus faible pour cette dernière que dans le cas du Benzoylphénylacétylène, mais beaucoup plus forte pour la rotation.

La rotation magnétique est donc bien plus sensible à cette action que la réfraction pour laquelle l'influence de position est l'inverse de ce que l'on pourrait supposer.

De tout ceci il résulte, une fois de plus, qu'il n'y a pas parallélisme entre la rotation magnétique et la réfraction et que ce sont des propriétés très distinctes l'une de l'autre. Il y a indépendance des deux propriétés, ou, s'il y a une loi générale, elle doit être fort compliquée.

Appendice au Chapitre III : Comparaisons entre deux solutions alcooliques. Action de l'alcool sur l'acide phénylpropionique et sur son éther éthylé.

Nous avons parlé plus haut de comparer deux solutions alcooliques. Nous pouvons maintenant comparer les solutions d'acide phénylpropionique et de phénylpropionate d'éthyle.

Au point de vue de l'homologie d'abord, nous trouvons (en négligeant la différence $O^< - O' = 0,16$) :

	<i>m</i>	$\mathcal{M}_D$
Solution phénylpropiolate d'éthyle.	18,999	54,008
— acide phénylpropiolique .	16,659	44,835
(Différences) 2 CH ²	2,340	9,173
D'où CH ²	1,170	4,587

Si nous comparons ces nombres à la valeur de (CH²) trouvée pour l'acide hexylpropiolique et ses éthers, et au (CH²) théorique nous trouvons :

	<i>m</i>	$\mathcal{M}_D$
<i>m</i> (CH ²) acide phénylprop. et éthers .	1,170	4,587
<i>m</i> (CH ²) acide hexylprop. et éthers . .	1,018	4,613
<i>m</i> (CH ²) (Théorie : Perkin et Conrady)	1,023	4,603

Nous voyons que malgré la dissolution dans l'alcool l'homologie reste passable. Par contre, si nous comparons l'éther pur et l'acide dans l'alcool nous avons seulement :

	<i>m</i>	$\mathcal{M}_D$
Phénylprop. d'éthyle pur	18,965	52,597
Acide phénylprop. (s ^{on} alcoolique).	16,659	44,835
(Différences) 2 (CH ²)	2,306	7,762
CH ²	1,153	3,881

Nous voyons que la différence CH² = 3,88 pour la réfraction est trop petite ; mais elle reste passable pour la rotation.

A un point de vue plus général, il résulte de cette comparaison que l'effet de l'alcool semble être le même sur l'acide phénylpropiolique et sur son éther éthylé.

CHAPITRE IV

AMIDES ACÉTYLÉNIQUES

§ 1^{er}. AMIDE PHÉNYLPROPRIOLIQUE

Le phénylpropiolamide $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO NH}_2$ ($M = 145$) est un corps solide (1) cristallisé en belles paillettes blanches, grasses au toucher.

Nous l'avons étudié en solution dans l'alcool absolu, et nous avons obtenu les résultats suivants : (Dans le tableau ci-dessous, nous avons désigné par p le % en grammes du corps desséché sur l'acide sulfurique dans cent grammes de solution).

Densité et rotation magnétique

	p	d_{40}^{25}	α	s	m
Phénylpropiolamide.	11,57	0,8201	$4^{\circ} 9014$	2,2886	18,43

Réfraction

Pour les réfractions, nous avons obtenu les indices et réfractions spécifiques et moléculaires suivants :

(1) MOUREU, *loc. cit.*, p. 563.

	α	D	β	γ
Indice de la solution.	1,38165	1,38402	1,38962	1,39475
Réfraction spécifique de la solution . .	0,28353	0,28510	0,28878	0,29215
$\mathcal{N}$ Réfraction spécif. s ^{ce} pure. .	0,31808	0,32180	0,33148	0,34125
$\mathcal{M}$ Réfraction moléculaire s ^{ce} pure	46,141	46,681	48,086	49,509

Nous avons calculé pour le phénylpropiolamide, l'exaltation due à la triple liaison, à partir de sa solution alcoolique.

Nous avons obtenu, en employant les C_α et C_D calculés par M. Moureu :

	α	D
$\mathcal{M}$	46,141	46,681
C	42,638	43,082
E ($\mathcal{M}$)	3,503	3,599

A partir d'une solution acétonique, M. Moureu avait obtenu (1), comme réfraction spécifique et moléculaire:

	α	D
$\mathcal{N}$	0,32025	0,32411
$\mathcal{M}$	46,437	46,995

Ce qui donnait comme exaltation :

3,799	3,913
-------	-------

Nombres assez peu différents des nôtres dans ces conditions.

§ II. AMIDES AMYL ET HEXYLPROPIOLIQUES

P. M.

L'amide amypropiolique. $C^5H^{11}-C\equiv C-CO NH^2$ 139,11

L'amide hexylpropiolique. $C^6H^{13}-C\equiv C-CO NH^2$ 153,12

(1) MOUREU, p. 563.

sont, comme le phénylpropiolamide, des solides que nous avons dû étudier en dissolution ; nous avons encore choisi l'alcool absolu comme dissolvant

Ces amides sont des solides blancs, cristallisés en paillettes très légères, grasses au toucher.

Leur étude nous a fourni les nombres consignés dans le tableau ci-dessous :

Densité et rotations magnétiques

	p	d_4^{25}	α	s	m
Amylpropiolamid.	17,734	0,8150	4° 532	1,3456	10,39
Hexylpropiol —	16,980	0,81195	4° 4793	1,304	11,08

(Les α sont des moyennes de 80 lectures environ) et pour les réfractions :

Indices de réfraction des solutions (n)

	α	D	β	γ
Amylpropiolamide.	1,37855	1,38063	1,38549	1,38946
Hexylpropiol. —	1,37751	1,37959	1,38422	1,38841

Réfractions spécifiques des solutions

	α	D	β	γ
Amylpropiolamide.	0,28327	0,28466	0,28789	0,29052
Hexylpropiol. —	0,28362	0,28501	0,28811	0,29090

Réfractions spécifiques (N)

	α	D	β	γ
Amylpropiolamide.	0,30230	0,30405	0,30906	0,31229
Hexylpropiol. —	0,30544	0,30717	0,31154	0,31586

Réfractions moléculaires (M_D)

	α	D	β	γ
Amylpropiolamide.	42,053	42,296	42,994	43,457
Hexylpropiol. —	46,770	47,035	47,704	48,367

Pour l'amide hexylpropiolique, étudié par M. Moureu en *solution acétonique*, (1) cet auteur a trouvé :

	α	D
Réfraction spécifique. .	0,30805	0,31146
Réfraction moléculaire.	47,131	47,653

L'écart entre nos nombres et les siens est assez important ici, mais l'action de l'acétone en est probablement l'origine.

Encore dans le cas de ces deux amides, nous avons essayé de vérifier l'homologie. Nous avons trouvé :

	m	M_D
Hexylpropiolamide.	11,08	47,035
Amylpropiolamide.	10,39	42,296
(Différences) $CH^2 =$	0,69	4,739

Ces valeurs de (CH^2) sont bien loin de celles que nous avons trouvées plus haut :

$m (CH^2)$ (éthers homologues). . .	1,018	4,613 (p. 161)
— (2 solutions alcooliques)	1,17	4,58 (p. 175)
— (théorie)	1,023	4,603 (p. 137)

On voit que l'homologie est franchement mauvaise surtout pour m . A quoi attribuer cette différence ? La raison la plus vraisemblable à admettre c'est que l'homologie est plus difficile à déceler dans les solutions,

(1) MOUREU, *loc. cit.*, p. 562.

à cause des erreurs diverses que l'on commet, d'abord dans la préparation des solutions puis dans la défalcation du dissolvant; ou bien en se permettant de calculer les réfractions spécifiques des substances pures en appliquant aux solutions la règle des mélanges; enfin et surtout il faut compter l'action propre du dissolvant qui est la plus importante cause d'erreur, tous les corps n'étant pas affectés de la même manière par le dissolvant, surtout quand celui-ci est l'alcool.

Malgré la mauvaise homologie de ces deux amides, l'examen des nombres trouvés pour s et pour $\mathcal{N}_D$ nous permettent de voir que s et $\mathcal{N}_D$ varient en sens contraire, c'est-à-dire que s décroît quand $\mathcal{N}$ croît. Les écarts sont :

$$\text{pour les } s \quad \left(\frac{1,3456}{1,304} - 1 \right) = 0,032 \quad 3,2 \%$$

$$\text{pour les } \mathcal{N}_D \quad \left(\frac{0,30717}{0,30405} - 1 \right) = 0,010 \quad 1,0 \%$$

Comme on le voit les différences sont assez faibles.

Nous n'avons pas voulu calculer x , B et y pour ces amides, puisqu'ils sont en solution et que les calculs de ces expressions porteraient sur α et n de la solution et pas sur α et n des corps purs, qui sont inconnus.

Le calcul de l'exaltation de la réfraction moléculaire, a été fait, cette fois encore, à partir des C_α et C_D calculés par M. Moureu. Nous sommes partis de l'hexylpropiolamide auquel nous avons retranché 1 (CH^2).

Nous avons obtenu pour l'amypropiolamide :

	α	D
$\mathcal{M}$	42,053	42,296
C	41,383	41,427
E ($\mathcal{M}$)	0,670	0,869

(M. Moureu n'avait pas étudié ce corps) et pour l'hexylpropiolamide :

	α	D
$\mathcal{M}$	46,770	47,035
C	45,954	46,030
E ($\mathcal{M}$)	0,816	1,005 (s ^{on} alcoolique)

et M. Moureu (1), à partir d'une *solution acétonique* :

E ($\mathcal{M}$)	1,177	1,623
---------------------	-------	-------

La discordance des chiffres précédents (signalée pour la réfraction moléculaire) se reporte naturellement sur l'exaltation de la réfraction qui est leur différence.

En résumé, nous pouvons dire que nous avons obtenu pour ces deux amides :

	E ($\mathcal{M}_x$)	E ($\mathcal{M}_D$)
Amylpropiolamide.	0,670	0,869
Hexylpropiol. —	0,816	1,005
Moyennes :	0,743	0,937

§ III. COMPARAISONS

entre les amides amyl, hexyl et phénylpropioliques

Comme nous l'avons déjà remarqué pour les éthers, l'introduction de C^6H_5 dans la molécule exalte énormément la rotation et presque pas la réfraction. Les mêmes comparaisons que celles faites pour les éthers mettent encore ce fait largement en évidence. Ainsi :

(1) MOUREU, p. 563.

D'une part, pour le phényl et l'hexylpropiolamide :

$$\frac{s \text{ de } C^6H^5 - C \equiv C - CO NH^2}{s \text{ de } C^6H^{13} - C \equiv C - CO NH^2} = \frac{2,2886}{1,304} = 1,7552$$

c'est-à-dire un écart de 0,7552, soit 75,5 % et

$$\frac{\mathcal{N}_D \text{ de } C^6H^5 - C \equiv C - CO NH^2}{\mathcal{N}_D \text{ de } C^6H^{13} - C \equiv C - CO NH^2} = \frac{0,32180}{0,30717} = 1,048$$

c'est-à-dire un écart de 0,048, soit 4,8 %.

D'autre part, pour le phényl et l'amypropiolamide :

$$\frac{s \text{ de } C^6H^5 - C \equiv C - CO NH^2}{s \text{ de } C^5H^{11} - C \equiv C - CO NH^2} = \frac{2,2886}{1,3456} = 1,701$$

c'est-à-dire un écart de 0,701, soit 70,1 % et

$$\frac{\mathcal{N}_D \text{ de } C^6H^5 - C \equiv C - CO NH^2}{\mathcal{N}_D \text{ de } C^5H^{11} - C \equiv C - CO NH^2} = \frac{0,32180}{0,30405} = 1,058$$

c'est-à-dire un écart de 0,058 soit 5,8 %.

Ce qu'on peut dire, en résumant : l'introduction dans la chaîne amidée



d'un C^6H^5 au lieu d'un C^5H^{11} ou d'un C^6H^{13} fait augmenter la rotation respectivement de 70,1 et 75,5 % soit **72,8 %** en moyenne, et la réfraction spécifique respectivement de 5,8 et 4,8 soit **5,3 %** seulement.

Cette *énorme augmentation* dans la rotation de 72,8 % est due, comme nous l'avons vu plus haut déjà, à ce que, ici encore, le C^6H^5 se place en conjugaison avec la triple liaison, et cette augmentation est encore plus sensible pour les amides que pour les éthers et même pour les acides comme on en peut juger par ces derniers nombres, comparés à ceux que nous avons trouvés plus haut.

Enfin si nous comparons les exaltations (moyennes) des amides amy1 et hexylpropioliques aux exaltations de l'amide phénylpropiolique, nous trouvons que les exaltations de l'amide phénylpropiolique sont naturellement plus fortes et donnent les différences :

	E ($\mathcal{M}_a$)	(E $\mathcal{M}_D$)
Phénylpropiolamide	3,503	3,599
Amyl {	propiolamide (moy.)	0,743
Hexyl }		
Diff.	<u>2,760</u>	<u>2,662</u>

Rapprochons de cette différence celle trouvée entre les exaltations de l'acide hexylpropiolique pur et de l'acide phénylpropiolique (solution alcoolique).

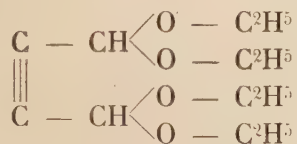
	E ($\mathcal{M}_a$)	E ($\mathcal{M}_D$)
Différences :	3,212	3,348

Ces deux séries de nombres sont assez proches. Mais on peut expliquer aisément pourquoi la 2^e série donne des nombres un peu plus forts : l'exaltation due à la dissolution dans l'alcool de l'un des produits étudiés se retrouve en effet dans la différence et l'augmente puisque un seul des deux corps est exalté par lui ; tandis que dans le cas de nos deux solutions alcooliques, l'exaltation s'élimine partiellement, dans la mesure où l'alcool agit sur ces deux séries d'amides.

CHAPITRE V

ÉTUDE DU DIACÉTAL

Le diacétal (1) est un corps liquide qui répond à la formule suivante :



Il a pour poids moléculaire 230,167.

L'échantillon que nous avons eu entre les mains était très pur. Il est passé à la distillation à 123-123° 5, sous une pression de 9^{mm} de mercure et fondait à 20° environ.

Densité et rotation magnétique

Nous avons étudié son pouvoir rotatoire magnétique et sa réfraction à l'état pur et nous avons obtenu les résultats suivants :

(1) MOUREU, *loc. cit.*, p. 552.

	d_4^{20}	α	s	m
Diacétal	0,9495	4° 9581	1,0653	13,61

Réfraction

	α	D	β	γ
Indice (n)	1,42869	1,43097	1,43652	1,44113
$\mathcal{N}$	0,27133	0,27259	0,27565	0,27819
$\mathcal{M}$	62,453	62,743	63,447	64,031

Malheureusement, ce corps étant isolé dans notre série, nous ne pouvons le comparer à d'autres corps similaires.

Nous avons calculé les formules de relation pour ce corps et nous avons obtenu :

x	B	y
0,04016	0,4727	0,05553

Nous avons aussi calculé l'exaltation de la réfraction moléculaire.

	α	D
$\mathcal{M}$	62,453	62,743
$\mathcal{C}$	61,753	62,185
$\mathcal{E} (\mathcal{M})$	0,700	0,558
et M. Moureu :	0,457	0,486

Il est vrai qu'il avait trouvé pour $\mathcal{N}$ et pour $\mathcal{M}$ des nombres plus faibles (1) que les nôtres :

	α	D	s	γ
$\mathcal{N}$	0,27047	0,27248	0,27581	0,27832
$\mathcal{M}$	62,21	62,671	63,436	64,012

(1) MOUREU, *loc. cit.*, p. 552.

Enfin, une remarque assez inattendue : si nous considérons le tableau récapitulatif des résultats de notre travail nous constatons que c'est le diacétal qui possède la plus petite rotation spécifique et la plus petite réfraction spécifique de toute la série. (Voir le tableau voisin qui résume cette étude).

TABLEAU RÉCAPIT

		Densité	α	s
Cétones				
Acétylphénylacétylène . . .		1,0223	10° 9795	2,2067
Propionyl		1,0057	10° 3729	2,1191
Butyryl		0,9858	10° 0004	2,0843
Isovaléryl		0,9625	9° 5990	2,0490
Caproyl		0,9650	9° 0628	1,9295
Benzoylphénylacétylène . .	Solution	(0,8255)	(5° 2342)	2,4840
Acides				
Acide phénylpropiolique. .	Solution	(0,8162)	(4° 7190)	2,055
Acide hexylpropiolique. .		0,9438	5° 6913	1,239
Ethers				
Amylpropiolate d'éthyle . .		0,9100	5° 4843	1,238
Hexylpropiolate d'éthyle . .		0,9032	5° 4677	1,244
Hexylpropiolate de propyle		0,8946	5° 4904	1,261
Phénylpropiol. de méthyle		1,0830	10° 6049	1,998
Phénylpropiolate d'éthyle .		1,0550	10° 0747	1,963
Phénylpropiolate d'éthyle .	Solution	(0,8139)	(4° 751)	1,966
Amides				
Amylpropiolamide	Solution	(0,8150)	(4° 532)	1,3456
Hexylpropiolamide	Solution	(0,81195)	(4° 479)	1,3040
Phénylpropiolamide	Solution	(0,8201)	(4° 901)	2,2886
Diacétal		0,9495	4° 9581	1,0653

ATIF DE CETTE ETUDE

m	n_D	$\mathcal{N}_D$	$\mathcal{M}_D$	x	B	y
17,646	1,5710	0,3214	46,31	1,807	0,6243	1,5104
18,595	1,5600	0,3215	50,83	1,708	0,6126	1,4578
19,911	1,5517	0,3240	55,76	1,646	0,6080	1,4288
21,168	1,5410	0,3265	60,76	1,577	0,6059	1,4020
21,435	1,5323	0,3212	64,29	1,463	0,5901	1,3279
28,413	(1,3946)	0,3447	71,03			
16,659	(1,3788)	0,3070	44,84			
10,598	1,4596	0,2900	44,68	0,4214	0,4870	0,4927
11,556	1,4453	0,2926	49,20	0,3220	0,4969	0,4192
12,576	1,4464	0,2955	53,82	0,3232	0,4931	0,4053
13,730	1,4475	0,2989	58,64	0,3558	0,5162	0,4159
17,752	1,5618	0,2993	47,91	1,738	0,6183	1,4783
18,965	1,5502	0,3022	52,60	1,666	0,6157	1,4512
19,000	(1,3792)	0,3103	54,01			
10,39	(1,3806)	0,3041	42,30			
11,08	(1,3796)	0,3072	47,04			
18,43	(1,3840)	0,3218	46,68			
13,61	1,4310	0,27259	62,743	0,04016	0,4727	0,05553

CHAPITRE VI

COMPARAISONS

des substances étudiées ci-dessus avec d'autres substances aromatiques et aliphatiques, étudiées par Perkin. Valeur de la rotation magnétique due à la triple liaison, en système aromatique et en système aliphatique.

Quoique nous n'ayons pas eu à notre disposition de carbures acétyléniques, tels que l'œnanthylidène (1) et le caprylidène (2) qui sont les termes types à étudier, comme étant les plus simples de la série, nous pourrions, en nous appuyant sur les expériences qui précèdent, et à l'aide de comparaisons judicieuses avec des corps homologues, mais ne possédant pas dans leur

(1) Œnanthylidène $C^8H^{14} - C \equiv CH$.

(2) Caprylidène $C^8H^{13} - C \equiv CH$.

molécule la triple liaison, calculer la valeur de la rotation magnétique due à la liaison acétylénique. Nous croyons toutefois devoir faire une réserve. La valeur trouvée par ce processus, sera légèrement exaltée, par rapport à la valeur normale, car elle sera déduite de la rotation des éthers éthylés des acides de la série, or la rotation magnétique des éthers est exaltée plus que celle des carbures correspondants.

Comparons les *m* trouvés pour les éthers phényl, hexyl et amylpropioniques aux *m* d'homologues à chaîne saturée, correspondants.

Si nous feuilletons les mémoires de Perkin et le résumé de Schœnrock, nous trouvons dans le benzoate, le caproate et l'œnanthate d'éthyle les termes que nous cherchions pour nos comparaisons.

Ecrivons les formules de ces différents corps à côté des éthers amyl, hexyl et phénylpropioniques que nous avons étudiés :

Phénylpropionate d'éthyle	$C^6H^5 - C \equiv C - CO^2C^2H^5$
Benzoate d'éthyle.	$C^6H^5 \text{ ————— } CO^2C^2H^5$
Hexylpropionate d'éthyle.	$C^6H^{13} - C \equiv C - CO^2C^2H^5$
Œnanthate d'éthyle . . .	$C^6H^{13} \text{ ————— } CO^2C^2H^5$
Amylpropionate d'éthyle .	$C^5H^{11} - C \equiv C - CO^2C^2H^5$
Caproate d'éthyle.	$C^5H^{11} \text{ ————— } CO^2C^2H^5$

Nous voyons qu'ils diffèrent entre eux par



C'est-à-dire par deux carbones unis par la triple liaison. Donc si nous mettons en évidence la différence des *m*, nous aurons déterminé la valeur de la rotation due à la triple liaison, augmentée de la rotation due aux deux (C) qu'il nous sera facile ensuite de retrancher

du nombre obtenu, pour avoir la valeur de la triple liaison seule.

Nous avons étudié, au chapitre III, les trois éthers homologues : amyl, hexylpropiolate d'éthyle et hexylpropiolate de propyle.

A l'aide des données de Perkin, que nous venons déjà d'utiliser et des résultats du chapitre III, nous pouvons calculer la valeur de la rotation due à



En effet, nous pouvons établir, à priori si nous voulons, la rotation des éthers à chaîne saturée, correspondant aux nôtres (à $-C \equiv C-$ près) en appliquant la formule de Perkin (1) pour calculer m d'un éther normal de la forme : $C^nH^{2n}O^2$

$$m = 0,325 + n \cdot 1.023 \quad (n \geq 5)$$

Cette formule nous donne :

	Caproate d'éthyle	Œnanthate d'éthyle	Œnanthate de propyle
Formule	$C^8H^{14}-CO^2C^2H^5$	$C^6H^{13}-CO^2C^2H^5$	$C^6H^{13}-CO^2C^3H^7$
F. brute	$C^8H^{16}O^2$	$C^9H^{18}O^2$	$C^{10}H^{20}O^2$
	$n = 8$	$n = 9$	$n = 10$
m calculé	8,509	9,532	10,555

Remarquons en passant que ces nombres calculés sont presque identiques à ceux trouvés par Perkin. Nous avons plus haut :

	Trouvé (Perkin)	Calculé
Pour le caproate d'éthyle :	8,509 (2)	8,509
Pour l'œnanthate d'éthyle :	9,541 (3)	9,532

(1) SCHÆNROCK, *loc. cit.*, p. 828.

(2) SCHÖNROCK, p. 828.

(3) Id.

Mais l'œnanthate de propyle ne se trouve pas dans le mémoire.

Retranchons les m calculés pour le caproate d'éthyle, l'œnanthate d'éthyle et l'œnanthate de propyle des m trouvés pour les éthers amyl et hexylpropioniques et l'hexylpropionate d'éthyle.

m de $C^5H^{11} - C \equiv C - CO^2C^2H^5$	11,556
m de $C^3H^{11} - CO^2C^2H^5$	8,509
$- C \equiv C -$ (aliphatique) .	<u>3,047</u> (Différence)
m de $C^6H^{13} - C \equiv C - CO^2C^2H^5$	12,576
m de $C^6H^{13} - CO^2C^2H^5$	9,532
$- C \equiv C -$ (aliphatique) .	<u>3,044</u> (Différence)
m de $C^6H^{13} - C \equiv C - CO^2C^3H^7$	13,730
m de $C^6H^{13} - CO^2C^3H^7$	10,555
$- C \equiv C -$ (aliphatique) .	<u>3,178</u> (Différence)
Moyenne: $- C \equiv C -$ (aliphatique) =	<u>3,088</u>

Ce nombre est la *valeur de la rotation magnétique due à deux carbones, unis par une triple liaison, dans un système aliphatique.*

Par un procédé analogue, nous pouvons calculer la valeur de $- C \equiv C -$ en système aromatique, ou plus exactement, conjugué avec (C^6H^5) . Nous avons trouvé plus haut:

$$\begin{aligned}
 m. C^6H^5 - C \equiv C - CO^2C^2H^5 &= 18,965 \\
 m. C^6H^5 - CO^2C^2H^5 &= 13,854 \quad (1) \\
 - C \equiv C - \text{(aromatique)}. &= \underline{5,111}
 \end{aligned}$$

C'est la *valeur de la rotation magnétique due à deux carbones, unis par une triple liaison dans un système aromatique.*

(1) PERKIN, *loc. cit.* p. 578.

La différence des deux nombres trouvés :

$$\begin{array}{r} 5,111 \\ 3,088 \\ \hline 2,023 \end{array}$$

est ce que l'on peut appeler l'exaltation du pouvoir rotatoire de la triple liaison sous l'influence du radical C^6H^5 conjugué avec elle.

Tous ces points établis, nous allons en déduire la valeur de la triple liaison seule.

Pour trouver cette valeur il nous suffit de retrancher de la valeur $-C \equiv C-$, trouvée plus haut, et pour chacun des systèmes, la rotation due aux deux carbones.

1° Valeur de al. $|\equiv$ (1)

Nous trouvons dans Perkin (2).

$$m \text{ de } C = 0,515$$

d'où

m. de $(-C \equiv C-)$ aliphatique	3,088	
2. m de C	$(2 \times 0,515)$	1,030
	al. $ \equiv$	<u>2,058</u> (Diff.)

2° Valeur de ar. $|\equiv$ (3)

Nous pouvons la déduire du nombre précédent. En effet nous venons de trouver ci-dessus que l'exaltation du pouvoir rotatoire de la triple liaison sous l'influence d'un C^6H^5 conjugué avec elle est égale à 2,023,

(1) Triple liaison dans la série grasse ou aliphatique.

(2) PERKIN *Zt. Ph. Ch.*, T. 21, p. 588.

(3) Triple liaison dans la série aromatique.

Or, nous obtenons :

al $\equiv$	2,058
exaltation aromatique	2,023
ar $\equiv$	<u>4,081</u> (Somme)

Nous aurions pu aussi la calculer directement, comme dans le cas de la série grasse :

En effet, nous avons trouvé (p. 194).

(— C $\equiv$ C —) aromatique	5,111
2 . m (C)	1,030
ar $\equiv$	<u>4,081</u> (Diff.)

Voici donc établies, à *une constante près*, puisqu'elles ont été déterminées à partir des éthers propioliques et non à partir des carbures, les deux valeurs importantes de la rotation magnétique due à la triple liaison.

I. al $\equiv$	2,058
II. ar $\equiv$	4,081

Pour obtenir les valeurs types, libres de toute exaltation, il suffira de retrancher à chacun de ces nombres, l'exaltation obtenue en passant du carbure à l'éther correspondant, quand la rotation magnétique des carbure aura pu être déterminée.

CONCLUSION DE LA II^e PARTIE

De cette étude de corps organiques à liaison acétylénique nous pouvons tirer les conclusions générales suivantes :

L'introduction d'un radical C^6H^5 à la place d'un radical aliphatique fait augmenter la rotation magnétique et la réfraction. Cette exaltation est considérable pour la rotation magnétique et presque nulle pour la réfraction. Elle dépend des fonctions dont est garnie la chaîne. Cette exaltation de la rotation est plus grande pour les amides (73 %) que pour les acides; mais elle l'est plus pour les acides (66 %) que pour les éthers (58 %).

Elle est surtout importante quand le groupement C^6H^5 se place en conjugaison avec la triple liaison et elle est beaucoup plus faible quand il se place ailleurs dans la molécule (le benzoylphénylacétylène comparé aux acylphénylacétylènes donne seulement une augmentation pour s de 19,6 %).

La réfraction spécifique et la rotation spécifique ne croissent pas toujours de la même manière. Ainsi dans certains cas elles varient dans le même sens, comme

pour les éthers propioliques éthylés, tantôt elles varient en sens inverse, s croissant quand $\mathcal{N}$ décroît, comme c'est le cas pour les amides.

De tous ces faits, nous pouvons affirmer qu'il n'y a pas identité entre la rotation magnétique et la réfraction ; que ce sont des propriétés parallèles mais néanmoins très différentes l'une de l'autre, et qu'il n'est pas inutile d'étudier la rotation magnétique à côté de la réfraction.

En terminant, comme application de ce travail sur les corps acétyléniques, nous nous proposons de montrer que l'on peut maintenant, *calculer à priori*, à l'aide des rotations atomiques indiquées par Perkin et avec les valeurs que nous venons d'établir pour la triple liaison, la rotation magnétique de quelques-uns des corps étudiés expérimentalement dans ce travail.

Choisissons par exemple, les cétones du chapitre I^{er}.



Calculons d'abord, pour simplifier, comme si nous avions affaire à l'aldéhyde correspondante :



Nous ajouterons ensuite successivement autant de CH^2 que nous avons étudié d'homologues.

	m_D
C^6H^5	10,457 (1)
ar $\equiv$ (Varin)	4,081
$\text{C}^3 (0,515 \times 3)$	1,545
$\text{O}'' (0,024 + 0,0508)$	0,532 (2)
H	0,254
$\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \leq \\ \text{O} \end{smallmatrix}$	16,869

(1) PERKIN, *loc. cit.*, p. 582.

(2) SCHENROCK, *loc. cit.*, p. 851. ($0,024 = \text{O}'' - 2 \text{ H}$. Il faut donc ajouter $2 \text{ H} = 0,0508$).

Pour avoir les homologues successifs ajoutons la rotation due à (CH^2) .

Formules	Calculé	Trouvé	Calculé-Trouvé Trouvé	
$C^6H_5-C \equiv C-COH$ CH^2	16,869 1,023			
$C^6H_5-C \equiv C-CO-CH^3$ (Acétylphénylacétylène)	17,892	17,646	0,014	1,4
$C^6H_5-C \equiv C-CO-CH^3$ CH^2	17,892 1,023			
$C^6H_5-C \equiv C-CO-CH^2-CH^3$ (Propionylphénylacétylène)	18,915	18,595	0,017	1,7
$C^6H_5-C \equiv C-CO-CH^2-CH^3$ CH^2	18,915 1,023			
$C^6H_5-C \equiv C-CO-(CH^2)_2-CH^3$ (Butyrylphénylacétylène)	19,938	19,911	0,002	0,2
$C^6H_5-C \equiv C-CO-(CH^2)_2-CH^3$ CH^2	19,938 1,023			
$C^6H_5-C \equiv C-CO-(CH^2)_3-CH^3$ (N. Valérylphénylacétylène)	20,961			
Pour l'isomère	0,106			
$C^6H_5-C \equiv C-CO-CH^2CH<\begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix}$ (Isovalérylphénylacétylène)	21,067	21,168	-0,005	-0,5
$C^6H_5-C \equiv C-CO-(CH^2)_3-CH^3$ N. Valéryphénylacétylène	20,961 1,023			
$C^6H_5-C \equiv C-(CH^2)_4-CH^3$ (Caproylphénylacétylène)	21,984	21,435	0,025	2,5
Ecart moyen			0,0126	1,3

Comme on le voit par ces exemples la concordance est bonne entre la théorie et l'expérience, l'erreur moyenne de 0,0126 ou de 1,3 % sur les résultats pouvant facilement être imputée aux erreurs d'expériences polarimétriques, et à l'exaltation dont nous avons parlé.

Vu et approuvé :

Nancy, le 31 octobre 1911.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ

DES SCIENCES :

G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 3 novembre 1911.

POUR LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE,

Le Doyen délégué :

G. FLOQUET.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

LA CYANAMIDE CALCIQUE

Vu et approuvé :

Nancy, le 31 octobre 1911.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ

DES SCIENCES :

G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 3 novembre 1911.

POUR LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE

DE NANCY,

Le Doyen délégué :

G. FLOQUET.

ERRATA

Page 27. Lire (B) au lieu de (A).

— 28. — (A) — (B).

— — — $s = \frac{\alpha}{s_0 d}$ au lieu de $\frac{\alpha}{s_0 l}$.

— 66. — d_4^{25} au lieu de d_5^{25} .

— 140. Supprimer § 1^{er}.
